ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BORN-Cambridge, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, DONNAN-London, DRUCKER-Upsala, EBERT-Karlsruhe, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FRANCK-Kopenhagen, FREUNDLICH-London, FRUMKIN-Moskau, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HENRI-Lüttich, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Kopenhagen, HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Danzig, KRÜGER-Greifswald, KUHN-Karlsruhe, LADENBURG-Princeton, LANDE-Columbus, LANGE-Erlangen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Oxford, LUTHER-Dresden, MARK-Wien, MECKE-Heidelberg, MEITNER-Berlin, MEYER-Genf, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. UND W. NODDACK-Berlin, PANETH-London, POLANYI-Manchester, RABINOWITSCH-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHEIBE-München, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SIMON-Oxford, SMEKAL-Halle, STERN-Petersburg, STRANSKI-Sofia, SVEDBERG-Upsala, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Göttingen, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen und anderen Fachgenossen

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

173. BAND, 5. HEFT

MIT 28 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1935 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Z. physik. Chem. (A)

Ausgegeben im Juli 1935

Printed in Germany

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM 56.80

Inhalt.

Seite

Erich Manegold und *Camill Stöber*, Über den Elektrizitätstransport durch Phasengrenzen. System II (Glas-Metallschmelze [Quecksilber]). System III (Glas-Salzschmelze [Silbernitrat]). (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 5. 35) 321

K. v. Auwers, Zur Spektrochemie organischer Fluorverbindungen. (Eingegangen am 9. 5. 35) 345

Fr. Müller und *W. Däriches*, Neuartige empfindliche Messung von elektromotorischen Kräften hochohmiger Elemente. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 4. 35) 349

E. Abel, *E. Bratu* und *O. Redlich*, Die elektrolytische Dissoziation des schweren Wassers. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 5. 35) . . . 353

H. Zeumer und *W. A. Roth*, Die Bildungswärme einiger Sulfide. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 5. 35) 365

S. Karpatscheff und *W. Patzug*, Sauerstoffüberspannung bei der Elektrolyse der flüssigen Gemische der Salze KNO_3—$NaNO_3$—$LiNO_3$. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 4. 35) 383

Bücherschau

Berl, E., Chemische Ingenieurtechnik. Bd. 1 388
Staudinger, H., Tabellen zu den Vorlesungen über allgemeine und anorganische Chemie. 2. Aufl. 390
Klemm, W., Anorganische Chemie 390
Röntgenoskopie und Elektronoskopie von dispersen Systemen, Fäden, Filmen und Grenzschichten 391
Brennecke, E., Fajans, K., Furman, N. H. und Lang, R., Neuere massanalytische Methoden 392

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

S. Kilpi, Der Endpunkt der potentiometrischen Titration bei schwachen Säuren und Basen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 6. 35.)

H. von Halban, *G. Kortüm* und *M. Seiler*, Die Dissoziationskonstanten schwacher und mittelstarker Elektrolyte. II. Dissoziationskonstante und Löslichkeit des α-Dinitrophenols in Salzlösungen. (Mit 6 Figuren und 8 Tabellen.) (Eingegangen am 17. 6. 35.)

Wolfgang Ostwald, Zur Theorie der Flotation. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 6. 35.)

Über den Elektrizitätstransport durch Phasengrenzen.

System II [Glas—Metallschmelze (Quecksilber)]. System III [Glas—Salzschmelze (Silbernitrat)].

Von

Erich Manegold und **Camill Stüber.**

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 5. 35.)

Durch ein auf höhere Temperatur erhitztes Glasdiaphragma, das beiderseits mit Quecksilber bzw. mit einer Silbernitratschmelze bedeckt ist, wird ein Gleichstrom hindurchgeschickt. Die bei diesem Vorgang auftretenden Veränderungen in der Anodenschicht des Glases und ihre Rückwirkungen auf die elektrischen Eigenschaften des Glasdiaphragmas werden untersucht und gemessen. Die Ergebnisse lauten:

1. Bei der Elektrolyse des Glases zwischen flüssigen Quecksilberelektroden werden die dicht unter der Oberfläche des Glases auftretenden schwarzbraunen Abscheidungen analysiert und mit metallischem Platin identifiziert.

2. Während der Elektrolyse werden quantitative Beobachtungen angestellt über:

den Verlauf der Stromzeitkurve bei konstanter Spannung,

die Polarisationsspannung,

die Stromspannungskurven und

die Erscheinungen beim Unterbrechen bzw. Umpolen der Elektrolyse.

3. Bei der Elektrolyse des Glases zwischen Silbernitratschmelzen zeigt sich eine deutliche Einwanderung der Ag^+-Ionen, die an der gelben Verfärbung des Glases erkennbar ist.

Die Einwanderungstiefe der Ag^+-Ionen lässt sich bequem ausmessen.

Unter der Quecksilberbogenlampe zeigt besonders das silberhaltige Duranglas eine intensiv gelbe Fluorescenz.

Mit wachsender Temperatur geht die Gelbfärbung des silberhaltigen Glases über Braun in Schwarz über, wobei das Fluorescenzvermögen endgültig verschwindet.

4. Während der Elektrolyse wird der Verlauf der Stromzeitkurve bei konstanter Spannung beobachtet.

5. Bei der Berechnung des spezifischen Widerstandes der Anodenschichten werden auch frühere Versuche über das System I (Glas—Gas bzw. Dampf) berücksichtigt.

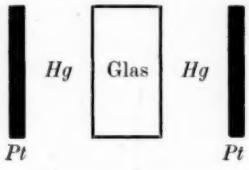
6. Die mit der Silbernitratschmelze bzw. mit Wasserstoff ausgeführten Elektrolysen liefern gut ausmessbare Schichtdicken an der Anodenseite des Glases. Ihre Kenntnis gestattet die Berechnung des Prozentgehaltes des Duranglases an wanderungsfähigem Natrium. Man findet, dass sich in beiden Fällen sämtliche Na^+-Ionen am Stromtransport beteiligen bzw. durch Ag^+- bzw. H^+-Ionen ersetzbar sind.

I. Einleitung.

In zwei früheren Mitteilungen[1]) behandelten wir den Elektrizitätstransport durch die Phasengrenze Glas—Gas bzw. Dampf. In der vorliegenden Arbeit bringen wir einen experimentellen Beitrag zu dem viel behandelten System Glas—Quecksilber bzw. Glas—Silbernitratschmelze[2]), wobei wir uns in erster Linie mit den Veränderungen befassen, die die Anodenschicht des Glasdiaphragmas durch den Eintritt eines Gleichstromes erfährt. Die Versuchstemperatur liegt auch hier stets unterhalb der Erweichungstemperatur des Glases; wir beschränken die Versuche also auf den „spröden" Glaszustand, in dem — innerhalb gewisser Grenzen — ausschliesslich die Na^+-Ionen den Elektrizitätstransport übernehmen.

Die hier verwendeten Glassorten sind in den beiden zitierten Arbeiten so ausführlich charakterisiert, dass wir von einer Wiederholung der Daten Abstand nehmen können.

II. Die Phasengrenze Glas—Quecksilber.



1. Die Apparatur.

Der in Fig. 1 skizzierte Elektrolysierapparat wurde in seinem unteren Teil in einem elektrischen Ofen (2) (4 = *Fe*-Konstantanthermoelement) etwa 8 Stunden bei 300° unter ständigem Evakuieren ausgeheizt (6 = Zuführung zur Pumpe). Anschliessend wurde das als Elektrodenflüssigkeit dienende Quecksilber aus den mit (1) bezeichneten Gefässen im Vakuum in die beiden Elektrodenräume destilliert, um die Bildung von Gasbläschen zwischen Quecksilber und Glaswand zu ver-

[1]) Manegold, E. und Schneider, F. A., Z. physik. Chem. (A) **158** (1932) 197. Stüber, C., Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 401.

[2]) Warburg, E., Wied. Ann. Phys. **21** (1884) 622; **54** (1895) 396. Roberts-Austen, Engineering **59** (1895) 742. Le Blanc, M. und Kerschbaum, F., Z. physik. Chem. **72** (1910) 468. Heydweiller, A. und Kopfermann, F., Ann. Physik (4) **32** (1910) 739. Güntherschulze, A., Ann. Physik (4) **37** (1912) 435. Kraus, Ch. und Darby, E. H., J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 2783. Ferguson, J. B., Mulligan, M. J. und Rebbeck, J. W., J. Amer. ceram. Soc. **8** (1925) 329. Proc. Trans. Roy. Soc. Can. (3) 21. Sect. III (1927) 263. J. physic. Chem. **32** (1928) 1018. Schwarz, R. und Halberstadt, J., Z. anorg. allg. Chem. **199** (1931) 33; **203** (1932) 365; **210** (1933) 286.

meiden. Die Versuchskölbchen (3) besassen einen Durchmesser von etwa 1·8 cm, eine Länge von 4·8 cm und eine Wandstärke von 0·11 cm. Als Stromzuführungen (5) dienten *Pt*-Drähte. Die Elektrolysierspannung betrug 220 bis 440 Volt.

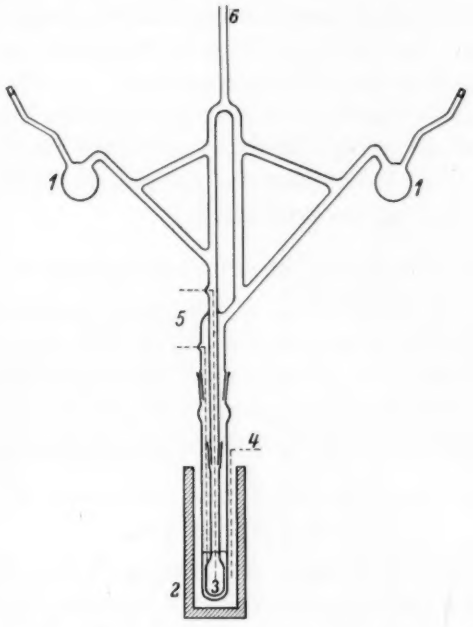


Fig. 1. Elektrolysierapparat. Massstab 1 : 8·5.

2. Die Ergebnisse der elektrischen Messungen.

Wir bringen zunächst einige Kurvenbilder, aus denen die Rückwirkungen der durch den Gleichstrom hervorgerufenen Veränderungen des Glasdiaphragmas auf den Elektrizitätstransport zu ersehen sind.

A. Der Verlauf der Stromzeitkurve.

Bei konstanter Temperatur und Spannung sank die Stromstärke mit der Zeit rasch auf einen Bruchteil des Anfangswertes (Fig. 2a). Schliesslich wurde ein Endstrom erreicht, dessen Grösse sich nur noch wenig änderte. Beim Duranglas erfolgte der Abfall des Stromes wegen des geringeren Natriumgehaltes weit rascher als beim Thüringer Glas.

Eine Proportionalität zwischen der durchgeflossenen Strommenge und dem aus Spannung und Strom berechneten Glaswiderstand W wurde nicht beobachtet (vgl. gestrichelte Kurve in Fig. 2b).

B. Die Polarisationsspannung.

Die während der Elektrolyse auftretende Polarisationsspannung wurde mit Hilfe eines Einfadenelektrometers ermittelt. Sie stieg im Laufe der Elektrolyse ungefähr im selben Sinne wie der Glaswiderstand (Fig. 2b). In der Figur ist zum Vergleich die Widerstands-Strommengekurve gestrichelt eingezeichnet.

Nach Abschaltung der äusseren Spannung fiel die Polarisationsspannung innerhalb weniger Minuten auf einen ziemlich konstanten Endwert von etwa 1 Volt. (Derselbe Zahlenwert wurde auch vielfach schon vor der Elektrolyse beobachtet.)

C. Die Stromspannungskurven.

Zu Beginn der Elektrolyse, d. h. beim unveränderten Glase, war das Ohmsche Gesetz streng erfüllt (Kurve 1 in Fig. 2c). Mit fortschreitender Elektrolyse erhielt man Stromspannungskurven, die vom Ohmschen Gesetz stark abweichen (Kurve 2 in Fig. 2c, die nach einem Stromdurchgang von 3·13 Coulomb aufgenommen wurde).

D. Die Erscheinungen beim Unterbrechen bzw. Umpolen der Elektrolyse.

Wurde bei der Aufnahme der Stromzeitkurve die Elektrolyse für kürzere oder auch längere Zeit (12 Stunden) unterbrochen, so setzte der Strom beim Wiedereinschalten mit einem Wert ein, der weit grösser war als der zuletzt gemessene. Die neue Kurve ging allerdings ziemlich schnell in die verlängerte erste über (Fig. 2d). (Die Unterbrechungszeiten in Fig. 2d — durch Pfeile markiert — betrugen nicht gleichmässig 1 Minute, sondern 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 Minuten.)

Wurde während der Aufnahme der Stromzeitkurve die äussere Spannung umgepolt, so stieg bei Konstanthaltung von Temperatur und Spannung die Stromstärke anfangs rasch an, durchlief ein Maximum und fiel endlich wieder auf einen kleinen Betrag ab. Bei erneutem Umpolen zeigte die Stromzeitkurve ein analoges Verhalten. Diese Umkehrung der Stromrichtung liess sich öfters wiederholen; schliesslich erfolgte meistens ein Durchschlag des Glases.

Bei dem in Fig. 2e dargestellten Versuch wurde die Stromrichtung zwölfmal umgepolt (je 20 Minuten Dauer), ohne dass ein Durchschlag eintrat. Es wurden dabei (Kurve 8) Stromwerte erreicht, die den Anfangsstrom der ersten Kurve um 45 % übertrafen.

Bei der Kurvenreihe 2, 4, 6, 8, 10, 12, die bei gleicher Polarität aufgenommen wurde, bewegt sich das Maximum der Stromstärke selbst wieder von Kurve zu Kurve über ein Maximum. Die Reihe 3, 5, 7, 9, 11, 13 zeigt diese Erscheinung weniger deutlich.

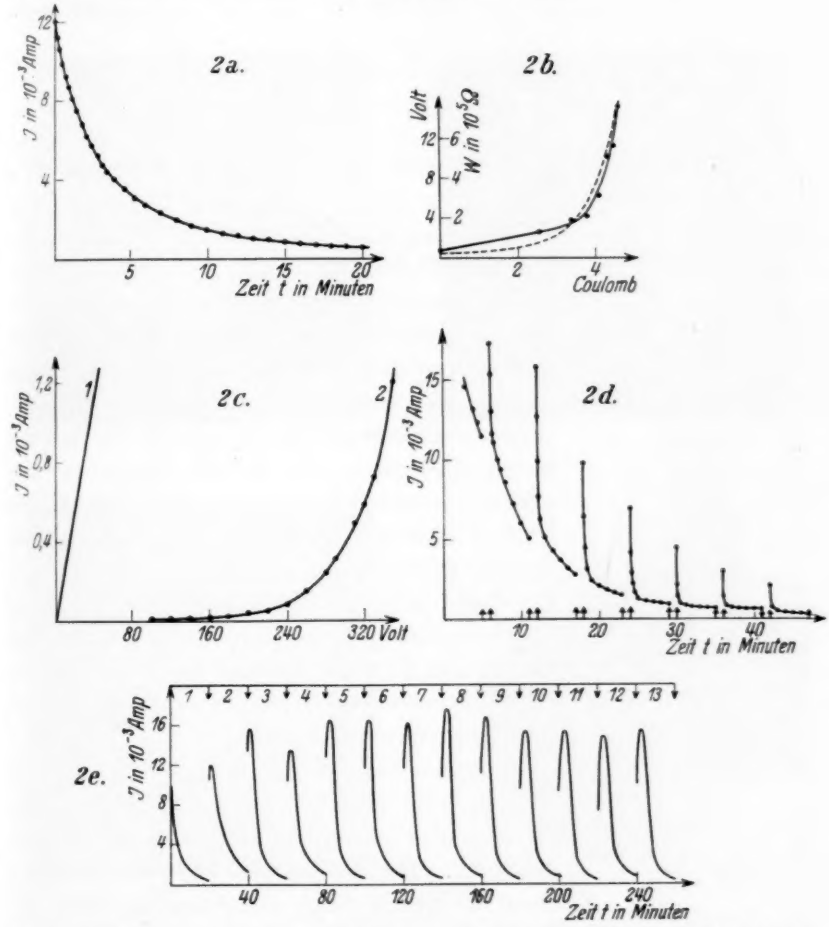


Fig. 2a. Stromzeitkurve. Versuch 31; Thüringer Glas; Glasdicke $d = 0{\cdot}11$ cm; Oberfläche $F = 26{\cdot}9$ cm²; Temperatur $t° = 334°$; Spannung $E = 350$ Volt.

Fig. 2b. Polarisationsspannung und Glaswiderstand. Versuch 32; Thüringer Glas; $d = 0{\cdot}11$ cm; $F = 31{\cdot}8$ cm²; $t° = 335°$; $E = 350$ Volt.

Fig. 2c. Stromspannungskurven. Versuch 30; Thüringer Glas; $d = 0{\cdot}11$ cm; $F = 26{\cdot}8$ cm²; $t° = 330°$; $E = 350$ Volt.

Fig. 2d. Stromzeitkurve beim Unterbrechen der Elektrolyse. Versuch 32.

Fig. 2e. Stromzeitkurve beim Umpolen der Elektrolyse. Versuch 31.

Zu bemerken ist vor allem noch, dass die im Laufe der Aufnahmezeit der einzelnen Kurven durchgeflossene Strommenge bei den Umpolkurven teilweise über doppelt so gross war wie bei der Kurve 1 (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1.

Kurve	1	2	3	4	5	6	7
Coulomb	3·05	5·73	5·59	5·86	5·68	6·42	6·39
Kurve	8	9	10	11	12	13	
Coulomb	6·81	6·67	6·94	6·60	6·71	6·72	

3. Das Aussehen und Verhalten des elektrolysierten Glases.

Nach der Elektrolyse zeigte das nur in einer Richtung elektrolysierte Duranglas nach Reinigung mit Salpetersäure kein verändertes Aussehen, dagegen besass das Thüringer Glas in einem Fall (Strommenge neunmal grösser als beim Duranglas) auf der Anodenoberfläche einige bläulich-weisse Ringe, die mit Salpetersäure nicht zu entfernen waren. Bei einmaligem Umpolen der Stromrichtung traten auf der Glaswand, die bei der ersten Elektrolyse der Anode zugekehrt war, schwarz-braune Flecken auf, die durch Alkalilauge, kochende konzentrierte Salpetersäure oder Königswasser nicht zu beseitigen waren (Fig. 3, Durchschlagsstelle dicht unter der Kugelmitte). Durch wiederholtes Umkehren der Stromrichtung liessen sich diese Flecken auf beiden Seiten des Glaskölbchens hervorrufen, ohne dass die zuerst erschienenen verschwanden.

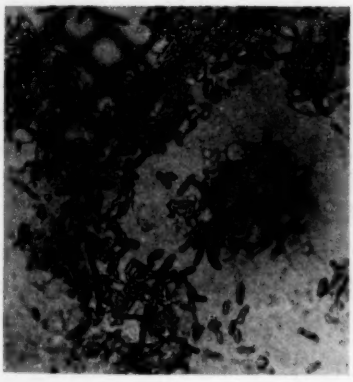
Fig. 3. Elektrolysiertes Glaskölbchen. Massstab 1:1·1.

Tauchte man das fleckige Glas nur kurze Zeit in verdünnte Flusssäure (1 : 1), so verblassten die Flecken und verschwanden schliesslich ganz. Die Aufnahmen 4a, b und c geben einen Überblick über das Aussehen einer bestimmten Stelle der Glasoberfläche nach verschieden langer Ätzdauer. Aufnahme 4a zeigt die herausgegriffene Stelle vor der Behandlung mit Flusssäure. Nach der Ätzung (4b und c) erkannte man deutliche Rissbildung unter den ehemals schwarzen Flecken. Die mit Flüssigkeit gefüllten Risse erschienen schwach hellgrau, während sie beim Austrocknen einen dunkleren Eindruck machten. Unter dem Mikroskop war dieser Vorgang deutlich zu verfolgen. Beim Erhitzen

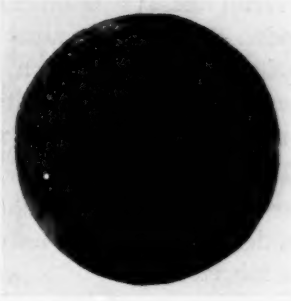
des elektrolysierten Glases bildeten sich an der Anodenseite feine Gasbläschen, die dem Glas ein milchig trübes Aussehen gaben und schliesslich eine abkratzbare Kruste erzeugten (Fig. 4d). Die früher schwarzen Stellen färbten sich grau und zeigten später einen metallischen Glanz.

a

b



c



d

Fig. 4. Mikroaufnahmen der elektrolysierten Glasoberfläche. a) Vergr. 60fach. b) Vergr. 50fach. c) Vergr. 45fach. d) Vergr. 20fach.

In der Literatur wurden diese schwarz-braunen Flecken auf elementares Silicium zurückgeführt[1]).

[1]) Mulligan, J. M., Ferguson, J. B. und Rebbeck, J. W., J. physic. Chem. 32 (1928) 843.

Nachdem in dieser Arbeit die Herstellung von Gläsern gelungen war, die nach der Elektrolyse eine völlig schwarz-braune Oberfläche besassen, konnte eine einwandfreie qualitative Analyse durchgeführt werden. Zu dem Zweck wurden die in konzentrierter Salpetersäure ausgekochten Gläser kurze Zeit in konzentrierte Flusssäure getaucht und mit Wasser abgespült. Es liess sich dann eine locker zusammenhängende schwarze Haut mit Leichtigkeit von dem Glas abspülen bzw. abwischen. Das darunter liegende Glas war vollkommen farblos und klar durchsichtig. Die Haut löste sich weder in konzentrierter Salzsäure noch in konzentrierter Salpetersäure, wohl aber in Königswasser. Eine systematisch durchgeführte Analyse bestätigte die Vermutung einwandfrei, dass es sich um Platin handelte. Auf welche Weise kam das Platin in das Glas?

Als Stromzuführungen zu den beiden Quecksilberelektroden wurden dünne Platindrähte benutzt, deren Eintauchstellen nach längerem Gebrauch abgefressen waren. Das Platin war also zweifellos als Amalgam[1]) in Lösung gegangen und als Ion zum Glas gewandert. Wegen seiner Grösse kann es sehr wahrscheinlich nicht in das Glas eindringen, sondern es wandert in die Kapillarrisse der schlechtleitenden Schicht und wird hier — nach Art elektrostenolytischer Vorgänge — entladen.

Wenn diese Vorstellung richtig ist, so muss in der schlechtleitenden Schicht eine ausserordentlich hohe elektrische Feldstärke herrschen. Diese lässt sich auf Grund der Versuchsdaten in guter Näherung ermitteln und besitzt, wie die Berechnungen in Abschnitt IV zeigen, die Grössenordnung von 10^6 Volt/cm.

Es ist wohl anzunehmen, dass diese Feldstärke ausreicht, um in der natriumfreien Schicht eine Elektronenleitung zu erzwingen, die in den Kapillarrissen notwendig zu einer Abscheidung der Platinionen führen muss.

Bei früheren Messungen dienten als Stromzuführungen zum Quecksilber Eisendrähte. Auch hier traten schwarze Flecken dicht unter der Glasoberfläche auf. Für eine einwandfreie Analyse waren zwar ihre Mengen sehr gering, jedoch deuteten die Resultate darauf hin, dass es sich um Eisen handelte.

---

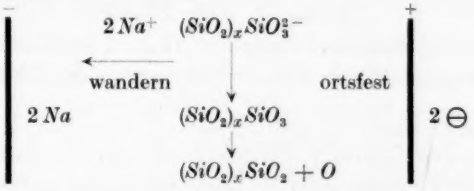
[1]) In der Literatur finden sich Angaben über $PtHg_2$, das sich beim Kochen von *Pt* mit *Hg* bildet und erst bei starker Rotglut zerfällt (GMELIN-KRAUT, *Pt*-Band).

ROBERTS-AUSTEN[1]) beobachtete bei seinen Elektrolysen mit Gold- und Kupferamalgam als Anode in beiden Fällen eine Ablagerung kleiner Metallflitter unter der Glasoberfläche. Es gelang aber nicht, die Metalle elektrolytisch tiefer einzuführen.

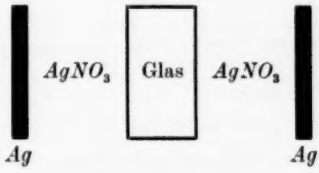
Sehr wahrscheinlich steht der elektrische Durchschlag der Glaswand mit diesen elektrostenolytisch abgeschiedenen Metallmengen in engstem Zusammenhang. Eine anodische Einwanderung von Quecksilber konnte — im Gegensatz zu den Angaben von A. GÜNTHERSCHULZE[2]) — bislang nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Wir nehmen deshalb mit E. WARBURG[3]) an, dass die schlechtleitende, natriumfreie Anodenschicht Silikatradikale enthält, die durch Elektronenabgabe aus den Silikationen $(SiO_2)_x SiO_3^{2-}$, den Gegenionen der abgewanderten Na^+-Ionen entstanden sind.

Der wesentliche Vorgang, der sich in dem Glasdiaphragma abspielt, lässt sich dann, wenn man von den elektrostenolytischen Metallablagerungen absieht, folgendermassen schematisieren.



III. Die Phasengrenze Glas–Silbernitratschmelze.



1. Die Apparatur.

Nach mehrstündigem Ausheizen und Auspumpen der in Fig. 5a dargestellten Apparatur wurde das Silbernitrat in die Elektrodenräume eingeschmolzen. Die Glasmanschette[4]) (3) in Fig. 5b, die den unteren Apparatteil vergrössert wiedergibt, gewährleistete eine wohldefinierte Oberflächengrösse des elektrolysierten Rohrteiles. Die Apparatur konnte entweder an die Elektrolysierspannung (bis 220 Volt) oder an eine Wechselstrombrücke zur Widerstandsmessung angeschlossen werden.

[1]) ROBERTS-AUSTEN, loc. cit. [2]) GÜNTHERSCHULZE, A., loc. cit. [3]) WARBURG, E., loc. cit. [4]) GÜNTHERSCHULZE, A., Ann. Physik (4) **40** (1913) 335.

Für die bei diesen Versuchen benutzten Gläser, die einer besonderen Schmelze entstammten, galten für die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Temperatur etwas andere Formeln, wie sie in der oben zitierten Arbeit von C. STÜBER angegeben wurden.

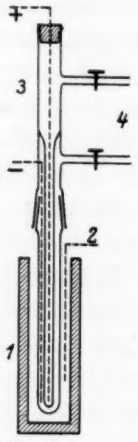


Fig. 5a.

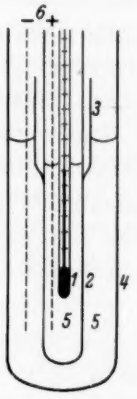


Fig. 5b.

Fig. 5a. Elektrolysierapparat. Massstab 1 : 8·5. 1 = elektrischer Ofen; 2 = *Fe*-Konstantanthermoelement; 3 = Stromzuführungen, *Ag*-Drähte; 4 = Zuführungen zur Pumpe.

Fig. 5b. Teilansicht des Elektrolysierapparates. Massstab 1 : 7. 1 = Thermometer; 2 = elektrolysiertes Glasrohr; 3 = Glasmanschette; 4 = äusseres Schutzrohr; 5 = $AgNO_3$-Schmelze; 6 = Stromzuführungen, *Ag*-Drähte.

2. Die Ergebnisse der elektrischen Messungen.

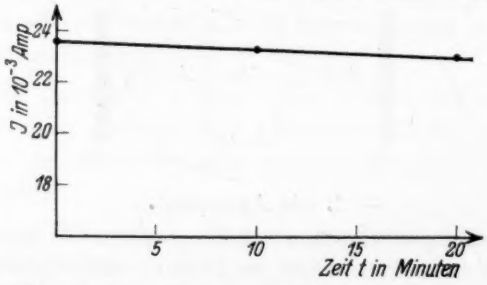


Fig. 6a. Stromzeitkurve. Versuch 45; Duranglas; $d = 0{\cdot}115$ cm; $F = 27{\cdot}0$ cm²; $t° = 360°$; $E = 100$ Volt.

Die Abhängigkeit der Stromstärke von der Elektrolysedauer zeigt Fig. 6a. Ein Vergleich mit Fig. 2a lässt sofort den grossen Unterschied der beiden Versuchsanordnungen

Hg—Glas—*Hg* und $AgNO_3$-Schmelze—Glas—$AgNO_3$-Schmelze

erkennen; in der ersten fiel die Stromstärke weit schneller als in der zweiten. Während einer 5stündigen Elektrolyse (~ 470 Coulomb) stieg der Glaswiderstand W bei dem in Fig. 6a behandelten Versuch nur um 42%, während er bei Hg-Elektroden in 1 Stunde ($\sim 0{\cdot}5$ Coulomb) schon auf das 500fache anwuchs (Versuch 29, Duranglas, $t° = 318°$).

Im Laufe der verschiedenen Versuche stellte sich aber heraus, dass die Widerstandsvermehrung nicht ausschliesslich durch elektrolytisch hervorgerufene Veränderungen des Glases bedingt ist; denn schon das Erhitzen des Glases in der $AgNO_3$-Schmelze verursachte eine Widerstandsvergrösserung um etwa 1·3% pro 1stündiger Erhitzung.

Da für die späteren Berechnungen quantitative Unterlagen für die Widerstandsgrösse des elektrolytisch veränderten Glases erforderlich waren, wurden nach folgendem Messgang Widerstandsbestimmungen durchgeführt.

Versuch 47.

Duranglas; $d = 0{\cdot}116$ cm; $F = 15{\cdot}6$ cm^2; $t° \sim 350°$; $E = 100$ Volt; $J \sim 10 \cdot 10^{-3}$ A.

Nach der üblichen Vorbehandlung (15stündiges Ausheizen bei 300° und 1 mm Druck) wurde ein Zylinder aus Duranglas 21 Stunden lang in einer $AgNO_3$-Schmelze auf $\sim 330°$ erhitzt (ohne Elektrolyse). In einem Intervall von 3 Stunden wurden jedesmal Widerstands-Temperaturkurven aufgenommen (Wechselstrombrücke) und deren Gleichungen ermittelt. Anschliessend an die 21stündige Erhitzung wurde der Elektrolysestrom in Abständen von 3 Stunden während $2^1/_4$ Stunden eingeschaltet und auch hier immer der Verlauf der Widerstands-Temperaturkurven festgelegt (Messdauer $^3/_4$ Stunden).

Es zeigte sich eine allmähliche Verschiebung der Geraden $\log \sigma = f(1/T)$ nach grösseren Widerständen zu. Für das nichtelektrolysierte Glas ergaben sich nachstehende Gleichungen:

Nach	0	stündiger	Erhitzung	$\sigma_0 = 0{\cdot}032 \cdot e^{10800/T}$	Ω cm
„	3	„	„	$\sigma_1 = 0{\cdot}051 \cdot e^{10550/T}$	„
„	6	„	„	$\sigma_2 = 0{\cdot}051 \cdot e^{10570/T}$	„
„	9	„	„	$\sigma_3 = 0{\cdot}049 \cdot e^{10610/T}$	„
„	18	„	„	$\sigma_4 = 0{\cdot}052 \cdot e^{10650/T}$	„
„	21	„	„	$\sigma_5 = 0{\cdot}053 \cdot e^{10660/T}$	„

Im Anschluss an die einzelnen Elektrolysestadien wurden folgende Gleichungen gefunden (σ = scheinbarer spezifischer Widerstand des Gesamtglases):

Nach 3stündiger Elektrolyse (91 Coul.): $\sigma_6 = 0{\cdot}063 \cdot e^{10620/T}$ Ω cm
„ 6 „ „ (160 „): $\sigma_7 = 0{\cdot}086 \cdot e^{10525/T}$ „
„ 9 „ „ (230 „): $\sigma_8 = 0{\cdot}081 \cdot e^{10670/T}$ „

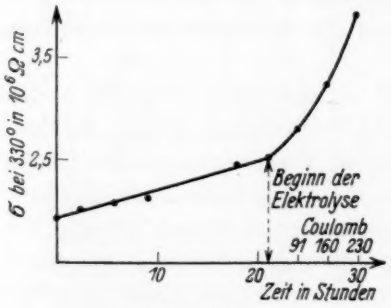


Fig. 6b.

In Fig. 6b sind die σ_{330}-Werte, die mit Hilfe obiger Formeln berechnet wurden, in Abhängigkeit von der Erhitzungs- und Elektrolysedauer aufgetragen. Man entnimmt der Kurve, dass der spezifische Widerstand σ ohne Elektrolyse um 1·43% pro 1stündiger Erhitzung zunimmt; mit Elektrolyse erfolgt die Widerstandszunahme etwa 4·3mal so schnell[1]).

3. Das Aussehen und Verhalten des elektrolysierten Glases.

Wurde die Elektrolyse des Glases zwischen $AgNO_3$-Schmelzen unterhalb 280° ausgeführt, so hatte das veränderte Glas einen hellen, citronengelben Farbton (rechts der scharfen Trennungslinie in Fig. 7), während bei 400° ein dunkelbraun gefärbtes Glas resultierte. Im Bunsenbrenner ging die gelbe Farbe über Dunkelbraun in tiefes Schwarz über.

In den elektrolysierten Gläsern müssen starke innere Spannungen vorhanden sein, denn die Glaszylinder zersprangen oft ohne äussere Einflüsse in viele kleine Scherben. Das ist auch der tiefe Grund,

[1]) Es überrascht vielleicht, dass die Widerstandsvermehrung des Glases bei der elektrolytischen Einführung von Silber nicht streng proportional der durchgeflossenen Strommenge erfolgt, entgegen den von M. Forró und E. Patai [Z. techn. Physik **12** (1931) 256] und von B. v. Lengyel [Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 295] bei der Einwanderung von Kalium in Natriumglas gemachten Beobachtungen. Wir müssen aber berücksichtigen, dass in unserem Fall die Widerstandsvergrösserung unvergleichlich geringer ist als bei den eben zitierten Verfassern und an die Grenzen der Messgenauigkeit keine allzu grossen Anforderungen gestellt werden können.

weshalb es uns ebensowenig wie CH. KRAUS und E. H. DARBY[1]) gelang, die gesamte Glasdicke elektrolytisch zu verändern, sondern höchstens $^2/_3$ derselben. Interessant sind die in Fig. 7 auftretenden Bruchformen an der Aussenseite der elektrolytisch veränderten Glasschicht.

In der Aufsicht unterscheidet sich das durchsichtig gelb gefärbte Glas kaum von dem ursprünglichen. Erhitzt man es aber bis zum Erweichungsbeginn, so wird seine Oberfläche metallisch glänzend (LÜSTER) und es bilden sich Gasblasen. In vielen Fällen wurden

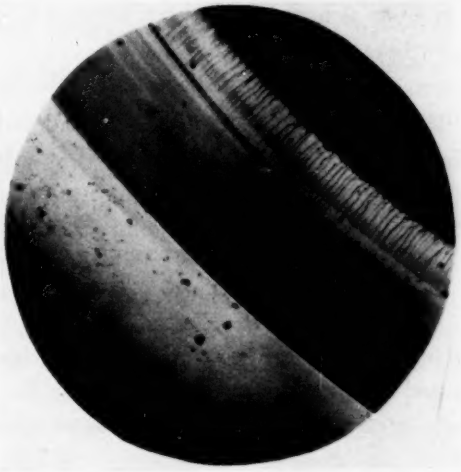


Fig. 7. Schnitt durch ein elektrolysiertes Glasrohr (Einwanderung des Silbers von rechts oben); Vergr. 35fach.

beim nachträglichen Erhitzen die inneren Spannungen so gross, dass die beiden Glasschichten scharf voneinander absprangen.

Sehr wahrscheinlich ist das „reine" Silbersilikat, das durch Ersatz des Natriums im Glase durch elektrolytisch eingewandertes Silber entsteht, farblos. Die citronengelbe Färbung bei einer Herstellungstemperatur, die tiefer liegt als 280°, beruht vielleicht auf einem geringen Zerfall des farblosen Silbersilikates in $Ag_2O + SiO_2(SiO_2)_x$. Bei höheren Temperaturen wird der Zerfallsgrad unter Farbvertiefung grösser, und bei der Temperatur des Bunsenbrenners vollzieht sich die Dissoziation von $2\,Ag_2O$ in $4\,Ag + O_2$, d. h. bei dieser Temperatur

[1]) KRAUS, CH. und DARBY, E. H., loc. cit.

wird das Glas so weich, dass sich Gasblasen bilden können. Sehr wahrscheinlich werden diese Spaltungsvorgänge von einer Aggregation der Silberatome zu kolloiden Partikeln begleitet.

4. Die Photoluminiscenzerscheinungen.

Bestrahlt man das silberhaltige Duranglas mit dem ultravioletten Licht einer Quecksilber-Bogenlampe, so zeigt es eine intensiv gelbe Fluorescenz, während das unveränderte Duranglas nur ganz schwach bräunlich leuchtet. Die Fluorescenz fällt umso stärker aus, je schwächer die Gelbfärbung des Silberglases ist. Wenn bei Rotglut die gelbe Farbe allmählich über Braun in Schwarz übergeht, so verschwindet das Fluorescenzvermögen endgültig.

Wird hingegen ein stark fluorescierendes Silberglas so schwach erwärmt, dass äusserlich keine Farbänderung eintritt, so verschwindet die Fluorescenz nur so lange, wie das Glas heiss ist, um beim Abkühlen wiederzukehren.

Das silberhaltige Thüringer Glas zeigt dieselben Erscheinungen, aber in sehr viel geringerem Masse. Das reine Glas selbst fluoresciert hellblau.

Bei allen hier beschriebenen Elektrolysen — auch denen des Systems Glas—Gas — wurden stets die elektrolytisch veränderten Glasschichten unter der Quarzlampe untersucht. Es war aber nicht im entferntesten eine derartige Fluorescenzerscheinung zu beobachten.

IV. Der spezifische Widerstand der elektrolytisch veränderten Glasschichten (σ_e).

Um mit Hilfe einer zahlenmässig fassbaren Grösse eine vergleichende Betrachtung der bislang behandelten Systeme Glas—Gas[1]) bzw. Glas-Schmelze durchführen zu können, ist man eigentlich nur auf den Zahlenwert des spezifischen Widerstandes der elektrolytisch veränderten Glasschicht angewiesen. Diese Vergleichsgrösse ist zwar — wie wir später sehen werden — keineswegs eine ideale, aber bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen reicht sie aus, um schroffe Unterschiede in der Natur der elektrolytisch veränderten Glasschichten durch unterschiedliche Grössenordnungen ihres Zahlenwertes hervortreten zu lassen.

[1]) Stüber, C., loc. cit.

In den anschliessenden Abschnitten werden die spezifischen Widerstände der elektrolytisch veränderten Glasschichten (σ_e) in folgender Reihenfolge berechnet:

Für das System $AgNO_3$—Glas—$AgNO_3$.
„ „ „ Hg —Glas—Hg.
„ „ „ Pt —Glas—Gas bzw. Dampf.

Wir betonen dabei von vornherein, dass nur der Widerstand des Systems $AgNO_3$—Glas—$AgNO_3$ mit Wechselstrom gemessen wurde, während wir bei den beiden übrigen Systemen aus technischen Gründen auf die Benutzung von Gleichstrom angewiesen waren. Alle Fehlerquellen, die dieses Verfahren in sich birgt, sind also bei der Beurteilung des Genauigkeitsgrades dieser Widerstandswerte zu berücksichtigen.

1. Das System $AgNO_3$—Glas—$AgNO_3$.

Bei der Berechnung des spezifischen Widerstandes σ_e muss die Tatsache berücksichtigt werden, dass alleiniges Erhitzen des Duranglases in einer $AgNO_3$-Schmelze eine zeitlich wachsende Widerstandserhöhung hervorruft, die unter anderem (Entspannungsvorgänge im Glase) durch Diffusion bzw. Ionenaustausch bedingt ist.

Setzt man die Dicke der durch Ionenaustausch veränderten Schicht kurz vor Beginn der Elektrolyse gleich Δ und den Widerstand des d cm dicken Glases pro cm² gleich W, so lässt sich diese Grösse, wenn man in erster Näherung für die Fläche des Glaszylinders einen mittleren Wert einsetzt, als Summe zweier Teilwiderstände schreiben:

$$W = \sigma_x 2\Delta + \sigma_0 (d - 2\Delta),$$

worin σ_x den spezifischen Widerstand des durch Ionenaustausch veränderten Glases und σ_0 den des unveränderten Glases bedeuten.

Während der anschliessenden Elektrolyse wächst die durch Elektrolyse veränderte Schicht an der Anodenseite von Δ auf $\Delta + \Delta_e$, und an der Kathodenseite nimmt sie von Δ auf 0 ab. Es wird dabei angenommen, dass mit beginnender Elektrolyse die Geschwindigkeit der Diffusion klein ist, verglichen mit der elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen. Der Widerstand des Glases pro cm² (W_e) ist dann in Annäherung gegeben durch:

$$W_e = \sigma_e \Delta_e + \sigma_x \Delta + \sigma_0 (d - \Delta - \Delta_e).$$

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$\sigma_e = \frac{2W_e - W - \sigma_0 (d - 2\Delta_e)}{2\Delta_e} \Omega \text{ cm}.$$

Unter Benutzung der Ergebnisse des auf S. 331 beschriebenen Versuches 47 wird σ_e bei verschiedenen Temperaturen berechnet und daraus die Gleichung für die Temperaturabhängigkeit von σ_e ermittelt.

Versuch 47.

Duranglas,
$d = 0{\cdot}116$ cm,
$\Delta_e = 0{\cdot}0465$ cm [1]),
$\Delta \ll \Delta_e$,
$\sigma_0 = 0{\cdot}032 \cdot e^{10800/T}\ \Omega$ cm (unverändertes Glas), (1)
$\sigma_5 = 0{\cdot}053 \cdot e^{10660/T}\ \Omega$ cm (kurz vor Elektrolysebeginn),
$\sigma_8 = 0{\cdot}081 \cdot e^{10670/T}\ \Omega$ cm (nach der Elektrolyse),
$W = \sigma_5 \cdot d\ \Omega/\text{cm}^2$,
$W_e = \sigma_8 \cdot d\ \Omega/\text{cm}^2$.

Hieraus ergibt sich für das untersuchte Duranglas

$$\sigma_e = 0{\cdot}13 \cdot e^{10663/T}\ \Omega\ \text{cm}. \tag{1a}$$

Der spezifische Widerstand der durch Elektrolyse veränderten Anodenschicht des Duranglases beträgt z. B. bei 380°

$$\sigma_e = 1{\cdot}6 \cdot 10^6\ \Omega\ \text{cm}$$

und ist $\sim 3{\cdot}2$ mal so gross wie der des unveränderten Duranglases

$$\sigma_0 = 0{\cdot}49 \cdot 10^6\ \Omega\ \text{cm}.$$

A. Der Prozentgehalt des Glases an wanderungsfähigem Natrium.

Unter den Voraussetzungen, dass im Glase jedes abgewanderte Na^+-Ion durch ein Ag^+-Ion substituiert, die gesamte Elektrizitätsleitung nur von den Na^+- bzw. Ag^+-Ionen übernommen wird und die Diffusion des Silbers zu vernachlässigen ist, lässt sich der Prozentgehalt des Glases an wanderungsfähigem Natrium leicht bestimmen.

Die Strommenge, die theoretisch zur Ausbildung der experimentell bestimmten Schichtdicke (Δ_e) erforderlich ist, berechnet sich aus der Gleichung:

$$Q_{\text{ber}} = v_e \varrho\, c\, 96494/100 \cdot 23\ \text{Coulomb}.$$

v_e = Volumen der Schicht, berechnet aus Δ_e und den Gefässdimensionen (cm³), ϱ = spez. Gewicht des Glases, $c = Na$-Gehalt des Glases in Gewichtsprozenten, 23 = Atomgewicht des Na.

Der Ausdruck

$$(Q_{\text{ex}}/Q_{\text{ber}}) \cdot 100\,\% \tag{2}$$

(Q_{ex} = durchgeflossene Strommenge in Coulomb)

[1]) Bezüglich der Ermittlung der Schichtdicken Δ_e vgl. die auf S. 412 der oben zitierten Arbeit von C. Stüber gemachten Angaben.

gibt sofort den Prozentgehalt des Glases an wanderungsfähigem Natrium. Führt man diese Rechnungen aus, so resultiert (Tabelle 2) für Duranglas ein mittlerer Prozentgehalt von

102 %.

Es nimmt also alles im Glas enthaltene Natrium am Elektrizitätstransport teil. (Die Versuchstemperaturen lagen zwischen 300 und 370°.)

Tabelle 2.

Nr.	Glas	d cm	Λ_e cm	v_e cm³	Q_{ber} Coul.	Q_{ex} Coul.	$\frac{Q_{ex}}{Q_{ber}} \cdot 100\,\%$
40	Duran	0·129	0·0381	0·610	196·0	177·8	91
38	„	0·134	0·0717	2·126	683·4	742·2	109
42	„	0·118	0·0780	1·557	500·7	517·5	103
47	„	0·116	0·0465	0·727	233·8	229·4	98
41	„	0·136	0·0925	1·805	580·3	628·0	108
45	„	0·115	0·0604	1·539	494·9	526·5	106
43	„	0·122	0·0607	1·390	446·9	436·0	98
36	Thürg.	0·097	0·0217	0·666	767·1	697·2	91

Nach M. Le Blanc und F. Kerschbaum[1]) sind nur 80 % des gesamten Natriums wanderungsfähig. Ähnliche Befunde haben auch Ch. Kraus und E. H. Darby[2]) gemacht.

Für das Thüringer Glas liegt nur ein brauchbarer Versuch vor (wegen der geringeren Beständigkeit des silberhaltigen Glases), der ebenfalls in die Tabelle 2 aufgenommen wurde.

B. Die Beweglichkeit der Ag^+- und Na^+-Ionen im Glase.

Sind alle Na^+-Ionen im Glase wanderungsfähig, so gilt für deren Beweglichkeit (unipolare Leitung):

$$\mathfrak{U} = \varkappa \cdot 23/96494 \cdot g_0 \text{ cm/sec pro Volt/cm.} \qquad (3)$$

$\varkappa$ = spezifische Leitfähigkeit (Ω^{-1} cm^{-1}), 23 = Atomgewicht des Na, g_0 = Na-Gehalt des Glases in Gramm pro cm³.

Lässt sich andererseits die lineare Wanderung der Ionen in dem betreffenden Medium messend verfolgen, so findet man die Beweglichkeit aus der einfachen Formel:

$$\mathfrak{U} = \Lambda_e \cdot d/t \cdot E \text{ cm/sec pro Volt/cm.} \qquad (4)$$

Λ_e = von den Ionen zurückgelegte Wegstrecke (= Schichtdicke) (cm), t = hierzu erforderliche Zeit (sec), E = Spannung (Volt), d = Glasdicke (cm).

[1]) Le Blanc, M. und Kerschbaum, F., loc. cit. [2]) Kraus, Ch. und Darby, E. H., loc. cit.

Da die Leitfähigkeit des unveränderten Duranglases im Mittel etwa 3·2mal so gross wie die des elektrolytisch veränderten ist, so lässt sich die Feldstärke über dem letzteren leicht ermitteln (unter Benutzung eines mittleren Flächenwertes, bei dem die Krümmung des Glaszylinders berücksichtigt ist).

Über dem unveränderten Glas liegt die Spannung:

$$E_0 = J \cdot [(d - \Delta_e)/F] \cdot \sigma_0 \text{ Volt.}$$

J = Stromstärke (A).

Der Spannungsabfall über dem silberhaltigen Glas beträgt

$$E_e = J \cdot (\Delta_e/F) \cdot \sigma_e \text{ Volt.}$$

Aus den beiden Gleichungen folgt, da $E_0 + E_e = E$ (= angelegte Spannung) ist,

$$E_e = \frac{E}{[(d/\Delta_e) - 1] \cdot (\sigma_0/\sigma_e) + 1} \text{ Volt.}$$

Für die bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Einwanderungsversuche von Silber in Duranglas wird zunächst die Höhe der Spannung E_e berechnet $\left[\frac{\sigma_0}{\sigma_e} = \frac{1}{3{\cdot}2}\right]$ (Tabelle 3, vgl. auch Tabelle 2). Aus der Feldstärke $\left[\frac{E_e}{\Delta_e} \text{ Volt/cm}\right]$, der Dauer der Elektrolyse (t sec) und der Schichtdicke (Δ_e cm) ergibt sich nach Gleichung (4) die Grösse der Beweglichkeit der Ag^+-Ionen (Tabelle 3):

$$\mathfrak{U}_{Ag} = \Delta_e^2/t \cdot E_e \text{ cm/sec pro Volt/cm.} \qquad (4a)$$

Tabelle 3.

Nr.	$t°$ C	E Volt	E_e Volt	$t \cdot 10^{-5}$ sec	$\mathfrak{U}_{Ag} \cdot 10^{10}$ cm/sec pro V/cm	$\mathfrak{U}_{Na} \cdot 10^{10}$ cm/sec pro V/cm	$\frac{\mathfrak{U}_{Na}}{\mathfrak{U}_{Ag}}$
40	305	50	28·6	1·593	3·2	7·4	2·3
38	312	50	39·3	2·898	4·5	9·3	2·1
42	350	96	82·2	0·558	13	29	2·2
47	351	100	68·0	0·243	13	29	2·2
41	360	50	43·6	0·948	21	38	1·8
45	365	111	86·4	0·216	20	43	2·2
43	367	98	74·4	0·249	20	45	2·3

Die nach Gleichung (3) berechnete Beweglichkeit der Na^+-Ionen ($= 1/0{\cdot}032 e^{10800/T}$) besitzt die unter dem Symbol $\mathfrak{U}_{Na}$ tabellierten Zahlenwerte.

Bei der Bestimmung von E_e war vorausgesetzt, dass $\sigma_e/\sigma_0 = 3{\cdot}2$ ist. Dieser Quotient müsste nun als $\mathfrak{U}_{Na}/\mathfrak{U}_{Ag}$ wiederkehren. Wie die

Tabellenwerte aber zeigen, bleibt diese Grösse um etwa 32% unterhalb 3·2. Eine plausible Erklärung fehlt uns noch dafür.

Für die Temperaturabhängigkeit von $\mathfrak{U}_{Ag}$ findet man aus den obigen Werten die Beziehung:

$$\mathfrak{U}_{Ag} = 0{\cdot}041 \cdot e^{-10745/T} \text{ cm/sec pro Volt/cm.} \quad (5)$$

2. Das System *Hg*—Glas—*Hg*.

Um eine rohe Aussage über den spezifischen Widerstand der elektrolytisch veränderten Anodenschicht machen zu können, wird die Auswertung der mit Gleichstrom durchgeführten Messungen folgendermassen vorgenommen.

Für das System $AgNO_3$—Duranglas—$AgNO_3$ (vgl. S. 337) wurde experimentell bewiesen, dass sich der gesamte *Na*-Gehalt des Glases am Stromtransport beteiligt. Wir übertragen diesen Befund auch auf das hier zu behandelnde System und berechnen — unter Benutzung einer mittleren Oberfläche F der untersuchten Glaszylinder — die den durchgeflossenen Strommengen Q_{ex} entsprechenden Dicken der elektrolytisch veränderten Glasschichten (Δ_e) nach folgender Gleichung:

$$\Delta_e = Q_{ex} \cdot 23 \cdot 100/96494 \cdot \varrho \cdot c \cdot F \text{ cm.}$$

23 = Atomgewicht des *Na*, ϱ = spez. Gewicht des Glases, c = *Na*-Gehalt des Glases in Gewichtsprozenten.

Für die Q_{ex}-Werte werden den betreffenden Widerstands-Strommengekurven (S. 323 bzw. 325) die zugehörigen Widerstände W bei der Versuchstemperatur entnommen. Da der Widerstand W_0 der unveränderten Glasschicht bei der gleichen Temperatur bekannt ist,

$$W_0 = \sigma_0 \cdot (d - \Delta_e)/F \; \Omega,$$

σ_0 = spezifischer Widerstand des unveränderten Glases (Ω cm), d = Glasdicke (cm).

so findet man den Widerstand der veränderten Anodenschicht (W_e) aus der Differenz

$$W_e = W - W_0 \; \Omega.$$

Der spezifische Widerstand σ_e beträgt dann für diese Versuchstemperatur

$$\sigma_e = W_e \cdot F/\Delta_e \; \Omega \text{ cm.} \quad (6)$$

Da aber aus den obigen Untersuchungen (S. 324) einwandfrei hervorgeht, dass für die elektrolytisch veränderte Schicht das Ohmsche Gesetz keine Gültigkeit mehr besitzt, sondern vielmehr eine Potenzbeziehung ($J = E^x \cdot \text{const}$) den Zusammenhang zwischen Stromstärke und äusserer Spannung regelt, so können nur solche σ_e-Werte miteinander verglichen werden, die bei derselben Feldstärke über der

veränderten Glasschicht gemessen wurden. Zweckdienlich hält man auch die Stromdichte — soweit möglich — konstant.

Die Feldstärke über der veränderten Glasschicht ($\mathfrak{E}_e$) ergibt sich aus:

$$\mathfrak{E}_e = (E - J \cdot W_0)/\Delta_e \text{ Volt/cm}.$$

E = angelegte Elektrolysierspannung (Volt), J = Stromstärke (A).

Wie Fig. 8 zeigt, nimmt der nach Gleichung (6) berechnete spezifische Widerstand der elektrolytisch veränderten Schicht (σ_e) mit fortschreitender Elektrolyse, d. h. mit wachsender Coulombzahl Q_{ex} bzw. Schichtdicke Δ_e sehr rasch zu. Wir können hier also nur von einem scheinbaren spezifischen Widerstand sprechen.

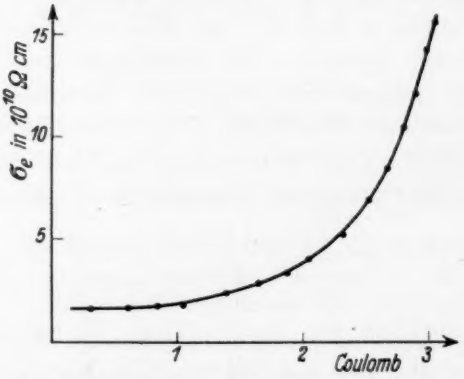


Fig. 8. Versuch 31; Thüringer Glas; $d = 0{\cdot}11$ cm; $F = 26{\cdot}9$ cm²; $t° = 334°$; $E = 350$ Volt; $J/F = 45$ bis $2{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$ A/cm²; $\mathfrak{E}_e = 6{\cdot}1$ bis $3{\cdot}4 \cdot 10^6$ Volt/cm.

In Tabelle 4 sind diese σ_e-Werte für die verschiedenen mit Thüringer Glas ausgeführten Versuche zusammengestellt.

Tabelle 4. $t° = 380°$. $\Delta_e = 1 \cdot 10^{-4}$ cm.

Nr.	Glas	$\frac{J}{F} \cdot 10^5$ A/cm²	$\mathfrak{E}_e \cdot 10^{-6}$ V/cm	$\sigma_e \cdot 10^{-10}$ Ω cm bei $t° = 380°$
31	Thürg.	2·0 bei 334°	3·3 bei 334°	3·8
32	„	4·8 „ 335°	3·2 „ 335°	1·6
30	„	4·6 „ 330°	3·1 „ 330°	1·4

Der scheinbare spezifische Widerstand der elektrolytisch veränderten Anodenschicht ist also rund 4 Zehnerpotenzen grösser als der des unveränderten Thüringer Glases ($\sigma_0 = 1{\cdot}6 \cdot 10^6$ Ω cm).

3. Das System *Pt*—Glas—Gas bzw. Dampf[1]).

Zunächst müssen wir die Frage beantworten, ob sich hier — ähnlich wie beim System $AgNO_3$—Glas—$AgNO_3$ — der Prozentgehalt des Glases an wanderungsfähigem Natrium bestimmen lässt.

Wir beschränken uns dabei auf die mit Wasserstoff ausgeführten Elektrolysen (Duranglas), da nur bei diesem Gas gut messbare Schichtdicken erhalten wurden.

Aus der letzten Spalte der Tabelle 5 geht hervor, dass auch hier alles im Duranglas enthaltene Natrium am Stromtransport teilnimmt bzw. durch Wasserstoff substituierbar ist. (Die Versuchstemperaturen lagen zwischen 290° und 430°.)

Tabelle 5.

Nr.	d cm	$\Delta_e \cdot 10^4$ cm	v_e cm³	Q_{ber} Coul.	Q_{ex} Coul.	$\frac{Q_{ex}}{Q_{ber}} \cdot 100$ %
17	0·139	31·1	0·4515	145·2	148·6	102
19	0·143	47·5	0·6249	200·9	213·0	106

Die Berechnung des scheinbaren spezifischen Widerstandes der Anodenschicht vollzieht sich bei den Gas-Elektrolysen in analoger Weise wie bei dem System *Hg*—Glas—*Hg*. Auf eine Wiedergabe der einzelnen Strommenge-Widerstandskurven wird hier verzichtet[1]). Es sei nur erwähnt, dass der scheinbare spezifische Widerstand der Anodenschichten für Schichtdicken bis etwa $\Delta_e = 1 \cdot 10^{-4}$ cm sehr variable Werte besitzt. Bei den Gas- bzw. Dampfversuchen wurden — wenn man von den Alkalidämpfen absieht — Schichtdicken bis $32 \cdot 10^{-4}$ cm erzielt. Die den Schichten von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $32 \cdot 10^{-4}$ cm entsprechenden σ_e-Werte ändern sich nur noch relativ wenig. In der Tabelle 6 sind die mittleren σ_e-Werte bei einer Vergleichstemperatur $t° = 380°$ angegeben. Es finden sich dort auch die spezifischen Wider-

Tabelle 6.

Glas	σ_0	*Ag*	*K*	*HCl*	NH_3	H_2
Thürg.	$1·6 \cdot 10^6$	—	—	$0·64 \cdot 10^{10}$	$0·77 \cdot 10^{10}$	$1·5 \cdot 10^{10}$
Duran	$0·64 \cdot 10^6$	$1·6 \cdot 10^6$	$5·0 \cdot 10^8$	—	—	$6·9 \cdot 10^{10}$

Hg	N_2	*He*	CO_2	O_2
$2·3 \cdot 10^{10}$	$4·7 \cdot 10^{10}$	$9·7 \cdot 10^{10}$	$11 \cdot 10^{10}$	$15 \cdot 10^{10}$
$5·8 \cdot 10^{10}$	$15 \cdot 10^{10}$	$69 \cdot 10^{10}$	—	—

[1]) Wir verweisen auf die Daten und Kurven, die schon in der zitierten Arbeit von C. Stüber angegeben sind.

stände für die beiden unveränderten Glassorten (σ_0) und für das „Silber"- bzw. „Kalium-Ersatzsilikat". Bei den mit Natriumdampf ausgeführten Elektrolysen waren der spezifische Widerstand vor und nach der Elektrolyse nahezu gleich.

Die grössten Widerstände ($\sigma_e = 10^{11}$) liefern die mit *He*, CO_2 und O_2 ausgeführten Versuche. Da bei diesen Gasen keine elektrolytische Einwanderung (d. h. keine Abnahme des Gasdruckes im Anodenraum) festzustellen war, so gibt uns der obige Zahlenwert sehr wahrscheinlich den spezifischen Widerstand der natriumfreien und aus zersetzten und unzersetzten Silikatradikalen bestehenden Anodenschicht.

Bei $\sigma_e = 10^{10}$ liegen die spezifischen Widerstände der mit H_2, NH_3 und *HCl* gewonnenen Anodenschichten. Hier wandert zweifellos der Wasserstoff in das Glas ein und bildet ein „Wasserstoff-Ersatzsilikat". Der auffallend hohe σ_e-Wert erklärt sich wohl daraus, dass das Proton mit dem Sauerstoff des *Si—O*-Gerüstes eine schwer ionisierbare *OH*-Verbindung liefert, die bei hohen Temperaturen leichter unter Wasserabspaltung zerfällt als unter Abgabe des Protons.

Zwischen diesen beiden Grössenordnungen gruppieren sich die spezifischen Widerstände für die mit *Hg* (flüssig) und N_2 erhaltenen Anodenschichten.

Die Einwanderung von Stickstoff ist experimentell gesichert. Ob Quecksilber einwandert, konnte noch nicht endgültig entschieden werden. Über die chemische Natur des „Stickstoff-Ersatzsilikates" erlauben wir uns noch keine präziseren Vorstellungen.

Die spezifischen Widerstände des „Silber"- und „Kalium-Ersatzsilikates" steigen erwartungsgemäss mit wachsendem Ionenradius an:

Na^+ — 0·98 Å
Ag^+ — 1·13 Å
K^+ — 1·33 Å (V. M. Goldschmidt, 1926).

V. Schlussbetrachtungen.

Auf Grund unserer bisherigen Versuche über den Elektrizitätstransport durch die Phasengrenzen

I. Glas—Gas— bzw. Dampf (*He*, O_2, CO_2, H_2, N_2, *HCl*, NH_3, C_6H_6, CCl_4, *Na*, *K*, *Cd*, *Hg*),
II. Glas—Metallschmelze (*Hg*),
III. Glas—Salzschmelze ($AgNO_3$)

machen wir uns folgende Vorstellungen über den Leitungsmechanismus:

Es sind zwei Grenzfälle für den Elektrizitätstransport zu unterscheiden.

1. Der Transport ist mit keiner Einwanderung materieller Teilchen verbunden (Elektronenleitung),

2. der Transport ist mit einer Einwanderung materieller Teilchen verbunden (Ionenleitung).

Findet keine Einwanderung materieller Teilchen statt, so kann die kathodische Auswanderung der Na^+-Ionen nur durch eine Elektronenabgabe der ortsfesten Silikationen kompensiert werden. Diese Elektronenabgabe lässt sich aber nur dann ermöglichen, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

A. Die an dem komplexen Silikation $(SiO_2)_x SiO_3''$ angreifende Feldstärke muss grösser sein als die Elektroaffinität des Silikatradikals $(SiO_2)_x SiO_3$.

B. Die aus entladenen Silikationen sich bildende Anodenschicht des Glases muss für die abgespaltenen Elektronen leitend sein.

Sind diese Voraussetzungen erfüllt, so frisst sich die Entladung der Silikationen mit wachsender Versuchsdauer immer tiefer in das Glas hinein. Die Stromstärke nimmt dabei dauernd ab, um bei völliger Entladung in einen konstanten Endwert überzugehen, der für die Elektronenleitfähigkeit des natriumfreien und aus Silikatradikalen bestehenden Glases charakteristisch ist.

Es ist uns bislang nicht gelungen, diesen Endzustand zu erreichen, da die Glasdiaphragmen stets lange vorher durchschlagen wurden. E. Warburg[1]) beschreibt aber einen Versuch an einer sehr dünnen Glasplatte, bei dem die völlige Umwandlung des Glases erreicht zu sein scheint. Die von uns beobachtete Ablagerung von Platin in der Anodenschicht des Glases kann mit dieser Elektronenleitung in engstem Zusammenhang stehen.

Als typische Beispiele für den eben besprochenen Grenzfall des Elektrizitätstransportes betrachten wir die Systeme:

Glas—Helium,
Glas—Sauerstoff,
Glas—Kohlensäure,
Glas—Quecksilber.

Für eine Einwanderung materieller Teilchen bestehen zunächst folgende Voraussetzungen:

[1]) Warburg, E., loc. cit.

Entweder liegen diese Teilchen schon vor ihrem Eintritt in dem Gas- bzw. Schmelzraum als Ionen vor, oder die in der Phasengrenze primär erzeugten Silikatradikale entreissen dank ihrer grösseren Elektroaffinität den benachbarten Atomen des Gases bzw. der Schmelze Elektronen, so dass die durch diesen Sekundärprozess gebildeten Kationen in das Glas einwandern können.

Ob die Ionen einwandern oder nicht, hängt in erster Linie davon ab, ob sich der Ersatz der abgewanderten Na^+-Ionen durch fremde Kationen aus räumlichen Gründen ermöglichen lässt oder nicht. Ist die Grösse der fremden Kationen gleich oder kleiner als die des Na^+-Ions, so ist für die Einwanderung zwar mit einer räumlichen Behinderung nicht zu rechnen, wohl aber mit einer elektrochemischen Behinderung infolge der polarisierenden Wirkung des fremden Kations auf die ortsfesten Silikationen. Diese Polarisationswirkung kann mit wachsender Ladung und abnehmendem Ionenradius so stark anwachsen, dass sich schwer ionisierbare Salzgruppen in dem $Si-O$-Gerüst des Glases bilden, z. B. $H-O$- bzw. $Me^{2+}\begin{matrix}O-\\O-\end{matrix}$.

Der spezifische Widerstand der elektrolytisch veränderten Schicht steigt demgemäss stark an und die Einwanderungsgeschwindigkeit nimmt ab.

Für diesen Grenzfall des Elektrizitätstransportes erscheinen uns folgende Systeme charakteristisch:

A. Glas—Na-Dampf,
Glas—$AgNO_3$-Schmelze,
Glas—K-Dampf.

B. Glas—Wasserstoff (HCl, NH_3, C_6H_6),
Glas—Stickstoff.

In der ersten Gruppe wird die Einwanderung der Kationen mit wachsendem Ionenradius vorwiegend räumlich behindert.

In der zweiten Gruppe wird die Einwanderung der Kationen vorwiegend elektrochemisch behindert.

Göttingen, Allgemeines chemisches Universitätslaboratorium.
4. Mai 1935.

Zur Spektrochemie organischer Fluorverbindungen.

Von

K. v. Auwers.

(Eingegangen am 9. 5. 35.)

An einigen Stichproben wird die Richtigkeit der von SCHIEMANN und seinen Mitarbeitern bestimmten spektrochemischen Konstanten organischer Fluorverbindungen geprüft.

In einer Besprechung[1]) von SCHIEMANNS[2]) Arbeit über den refraktometrischen Wert des Fluors in organischen Verbindungen wurde in erster Linie darauf hingewiesen, dass die Ableitung von Refraktionsäquivalenten aus den Konstanten aromatischer Substanzen mit einer grundsätzlichen Unsicherheit behaftet sei. Daneben fiel auf, dass in einer Reihe von Fällen die Molrefraktionen und -dispersionen von der *ortho*-Verbindung zum *para*-Isomeren absanken, während bei anderen Körpergruppen in der Regel das Umgekehrte zutrifft[3]). Allerdings tritt diese Regel nicht immer klar hervor und erscheint sogar mitunter etwas in ihr Gegenteil verkehrt, aber so grosse Abweichungen, wie bei gewissen Fluorverbindungen wurden bisher nicht beobachtet. Es musste daher mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass einzelne der von SCHIEMANN untersuchten Substanzen nicht völlig rein gewesen seien.

Da es aus allgemeinen Gründen von Wichtigkeit war, festzustellen, ob tatsächlich bei fluorhaltigen Verbindungen jene Regel versagt, habe ich Herrn Dr. O. UNGEMACH veranlasst, durch einige Stichproben die Angaben von SCHIEMANN und seinen Mitarbeitern nachzuprüfen. Gewählt wurden für diesen Zweck die drei Fluornitrobenzole und die drei Fluoraniline, weil bei diesen Substanzen die Abweichungen von der Regel am auffallendsten waren.

Die Darstellung der Präparate geschah nach den SCHIEMANNschen Vorschriften, die sich überall als zutreffend erwiesen.

Wieweit die Eigenschaften unserer Präparate mit denen von SCHIEMANN übereinstimmten, zeigt die folgende kleine Zusammenstellung.

---

[1]) Z. physik. Chem. (A) **158** (1932) 411. [2]) SCHIEMANN, Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 397. [3]) Vgl. AUWERS, Liebigs Ann. Chem. **408** (1915) 214; **419** (1919) 99. AUWERS und FRÜHLING, Liebigs Ann. Chem. **422** (1921) 168, 172. SWARTS, J. Chim. physique **20** (1923) 58.

Tabelle 1.

	Siedepunkt in Graden	d_4^{20}	n_α^{20}	Beobachter
o-Fluornitrobenzol	86—87 (11″)	1·328	1·5403	Pillarsky
	86—86·9 (9·5″)	1·327	1·5355	Ungemach
m-Fluornitrobenzol	86 (19″)	1·324	1·5196	Pillarsky
	74·6—75 (9·5″)	1·321	1·5191	Ungemach
p-Fluornitrobenzol	97 (28″)	1·330	1·5247	Pillarsky
	80—80·5 (10″)	1·331	1·5253	Ungemach
o-Fluoranilin	58 (11″)	1·142	1·5403	Pillarsky
	55·8—57·2 (9·5″)	1·147	1·5387	Ungemach
m-Fluoranilin	82·3 (18″)	1·155	1·5391	Winkelmüller
	70·8—71·4 (9·5″)	1·155	1·5392	Ungemach
p-Fluoranilin	78·9 (18″)	1·173	1·5362	Pillarsky
	72·6 (10″)	1·160	1·5346	Ungemach

In der folgenden Tabelle sind die von den verschiedenen Beobachtern erhaltenen Werte für die Molrefraktionen und -dispersionen der aufgeführten Körper wiedergegeben.

Tabelle 2[1]).

	M_α			M_D			$M_\beta - M_\alpha$		
	P.	U.	Sw.	P.	U.	Sw.	P.	U.	Sw.
o-Fluornitrobenzol . . .	33·30	33·11	32·36	33·67	33·48	32·69	1·43	1·37	1·27
m- „ . . .	32·23	32·38	32·28	32·55	32·71	32·71	1·18	1·18	1·20
p- „ . . .	32·47	32·51	32·57	32·87	32·85	32·84	1·24	1·23	1·20
o-Fluoranilin	30·51	30·32	30·00	30·77	30·60	30·27	0·99	0·99	0·99
m- „	30·11*	30·11	29·98	30·37*	30·39	30·26	1·00*	0·99	0·93
p- „	29·53	29·78	29·77	29·68	30·06	—	1·12	0·98	1·00

In den meisten Fällen stimmen die Werte der verschiedenen Beobachter genügend überein. Eine merkwürdige Ausnahme bildet das *o*-Fluornitrobenzol. Sowohl nach Pillarsky wie nach Ungemach besitzt diese Verbindung eine wesentlich höhere Molrefraktion als das *para*-Derivat, während nach Swarts das Verhältnis richtig ist, d. h. das Brechungsvermögen der *ortho*-Verbindung kleiner ist als das des Isomeren. Der Unterschied liegt zweifellos in

[1]) P. = Pillarsky, U. = Ungemach, Sw. = Swarts. Die mit einem Sternchen versehenen Werte stammen aus Beobachtungen von Winkelmüller.

der Beschaffenheit der Präparate, doch lässt sich vorläufig nicht sagen, wo der Fehler steckt. Denn eine kleine Beimengung von *para*-Derivat, die SCHIEMANN in den SWARTSschen *o*-Fluornitrobenzol vermutet, könnte dessen Molrefraktion nicht unter die der *para*-Verbindung herabdrücken.

Die auffallend niedrigen Werte für M_α und M_D vom *p*-Fluoranilin, die sich aus den PILLARSKYschen Beobachtungen berechnen, sind vermutlich dadurch bedingt, dass die Bestimmung der Dichte des Körpers zu hoch ausgefallen ist (vgl. Tabelle 1). Aber auch nach UNGEMACH und SWARTS ist die Molrefraktion des *p*-Fluoranilins niedriger als die des *ortho*-Derivates, wenn auch die Unterschiede weniger gross sind.

Nach dem jetzt vorliegenden Material ist der früher geäusserte Zweifel an der Reinheit einzelner SCHIEMANNscher Präparate abgeschwächt, denn die oben erwähnte Regel scheint bei Fluorverbindungen tatsächlich bemerkenswerte Ausnahmen zu erleiden. Die von SCHIEMANN für Fluor vorgeschlagenen Refraktionsäquivalente $r_\alpha = 0{\cdot}984$ und $r_D = 0{\cdot}997$, denen schon früher zugestimmt wurde, können somit trotz ihrer Ableitung aus Beobachtungen an aromatischen Verbindungen als hinreichend zuverlässig betrachtet werden.

Dass die von SCHIEMANN vorgeschlagenen Dispersionsäquivalente $r_\beta - r_\alpha = 0{\cdot}027$ und $r_\gamma - r_\alpha = 0{\cdot}04$ zu hoch sind und durch etwa $-0{\cdot}01$ bis $-0{\cdot}02$ ersetzt werden müssen, wurde schon früher ausgeführt. Um dies deutlich zu machen, stelle ich im Folgenden die spezifischen Exaltationen nebeneinander, die sich für aliphatische Monofluorderivate ergeben, wenn man bei der Berechnung einmal die SCHIEMANNschen positiven Werte, das andere Mal den negativen Mittelwert $-0{\cdot}015$ benutzt.

Tabelle 3.

	$E\Sigma(M_\beta - M_\alpha)$ %		$E\Sigma(M_\gamma - M_\alpha)$ %	
	SCH.	A.	SCH.	A.
n-Amylfluorid	−16	± 0	− 9	−1
n-Heptylfluorid	−10	+ 2	− 9	−3
n-Octylfluorid	−10	+ 2	− 7	−2
Fluoräthylalkohol	−32	− 2	−16	±0
Fluoressigsäureäthylester .	−11	+ 3	−12	−2
Essigsäure-β-fluoräthylester	−14	+10	−14	+2

Wie man sieht, ist bei Benutzung des negativen Wertes die Übereinstimmung zwischen theoretischen und gefundenen Werten mit einer einzigen Ausnahme sehr gut, während sich bei Verwendung der positiven Werte durchweg starke Differenzen ergeben.

In Tabelle 4 ist das neue Versuchsmaterial zusammengestellt, für dessen Beschaffung ich Herrn Dr. O. UNGEMACH meinen besten Dank sage.

Tabelle 4.

Substanz		Formel	Mol.-Gewicht	$t°$	d_4^t	n_α^t
Fluornitrobenzol	*o*-	$C_6H_4F(NO_2)F_3$	141·04	18·3	1·3289	1·53625
	m-			18·5	1·3237	1·51981
	p-			21·3	1·3290	1·52472
Fluoranilin	*o*-	$C_6H_6N^1FF_3$	111·06	19·1	1·1478	1·53911
	m-			17·5	1·1580	1·54033
	p-			17·0	1·1627	1·53590

n_{He}^t	n_β^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.			
1·54344	1·56313	31·48	33·11	31·74	33·48	0·80	1·37	+ 1·63	+ 1·74	+ 0·57
1·52616	1·54260		32·38		32·71		1·18	+ 0·90	+ 0·97	+ 0·38
1·53140	1·54870		32·51		32·85		1·23	+ 1·03	+ 1·11	+ 0·43
1·54522	1·56057	29·38	30·32	29·72	30·60	0·75	0·99	+ 0·94	+ 0·88	+ 0·24
1·54648	1·56202		30·11		30·39		0·99	+ 0·73	+ 0·67	+ 0·24
1·54189	1·55714		29·78		30·06		0·98	+ 0·40	+ 0·34	+ 0·23

Für die Vergebung eines Stipendiums an Herrn Dr. O. UNGEMACH sage ich, zugleich in seinem Namen, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ergebenen Dank.

Marburg, Chemisches Institut.

Neuartige empfindliche Messung von elektromotorischen Kräften hochohmiger Elemente.

Von

Fr. Müller und **W. Dürichen.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 4. 35.)

Für die Messung elektromotorischer Kräfte galvanischer Elemente, die entweder sehr hochohmig sind oder nur eine minimale Stromentnahme durch das Messgerät vertragen, wird eine neuartige und empfindliche Elektronenröhren-Messanordnung angegeben. Der von der zu messenden im Gitterkreis einer Elektrometerröhre liegenden Spannung gesteuerte Anodenstrom wird mittels eines Blattunterbrechers in pulsierenden Gleichstrom zerhackt, der in einer leistungsfähigen Zweiröhrenapparatur hoch verstärkt und im Ausgang gleichgerichtet wird. Eine Spannungsänderung von 1 mV im Eingang ergibt im Ausgang einen Ausschlag von 1 mA. Eine Erhöhung dieser Spannungsempfindlichkeit ist ohne weiteres möglich.

Die Messung elektromotorischer Kräfte von galvanischen Elementen, die sehr hochohmig sind oder nur eine minimale Stromentnahme durch das Messgerät vertragen, lässt sich bekanntlich mit Erfolg unter Benutzung von Elektrometerröhren-Schaltungen durchführen[1]). Eine mehrstufige Verstärkung stösst wegen des mitverstärkten, durch Schwankungen der Batteriespannungen hervorgerufenen Störspiegels auf Schwierigkeiten. Diese entfallen, wenn man die zu messenden Gleichspannungen bzw. Gleichströme „zerhackt" und nun die entstehende Wechselspannung verstärkt. Dieses Verfahren, das beispielsweise zur Verstärkung von Photoströmen vielfach angewandt wird (und sich dort in einfacher Weise dadurch realisieren lässt, dass man bereits den den Photostrom auslösenden Lichtstrom unterbricht) ist aus verschiedenen Gründen nicht ohne weiteres übertragbar. Denn hier kommt es ja darauf an, dass der den Gitterkreis der Elektrometerröhre und die zu messende Zelle durchfliessende Strom so klein wie nur möglich gehalten wird. ($\leqq 10^{-13}$ A). Diese Forderung lässt sich weder vereinbaren mit dem Anschluss etwa einer Transformatorspule an das hochisolierte Gitter der Elektrometerröhre noch mit dem Einbau eines Unterbrechers in

[1]) Siehe Müller, Fr., Z. Elektrochem. **38** (1932) 418. Ein zusammenfassender Fortschrittsbericht erscheint demnächst.

den angeschlossenen Kreis der möglichst elektrostatisch zu messenden EMK. Weder eine schädliche Stromentnahme noch ein Störeinfluss von Fremdfeldern usw. auf den Gitterkreis im Augenblick seiner Unterbrechung lassen sich dabei vermeiden.

Man kann aber verhältnismässig einfach zum Ziel kommen, wenn man die Umformung des Gleichstromes erst im Anodenkreis ausführt und nun den unterbrochenen Gleichstrom über ein Ankopplungselement dem Verstärker zuführt. Als solchen verwendeten wir den kürzlich beschriebenen[1]) Zweiröhrenverstärker hoher Leistung mit transformatorischer Ankopplung. Die Unterbrechung des Anodenstromes im Ausgangskreis der Elektrometerröhre geschah mittels eines Zerhackers, der von Wöhlisch[2]) für ein sorgfältig ausgearbeitetes „Elektronenröhren-Mikrovoltmeter" zur Verstärkung von Thermoströmen für myothermische Zwecke entwickelt wurde. Dieser Unterbrecher besteht (Fig. 1) aus einer schwingenden Goldblattfeder, die durch Pressluft angetrieben wird. T_1, T_2 sind kupferne Träger für die Feder F bzw. Schraube S mit goldenem Kontaktstift K. Die Feder trägt ein Flügelchen F_1 (etwa 45° gegen die Federebene geneigt), gegen das von der Düse D ein schwacher Luftstrom geblasen wird. Die Feder gerät dadurch in Eigenschwingungen, die bei den von Wöhlich angegebenen Abmessungen eine Frequenz von etwa 100 Hz. haben.

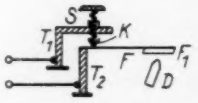


Fig. 1.

Die Gesamtanordnung zeigt schematisch Fig. 2. Die unbekannte EMK x wird mittels des Kompensationsapparates P unter Ver-

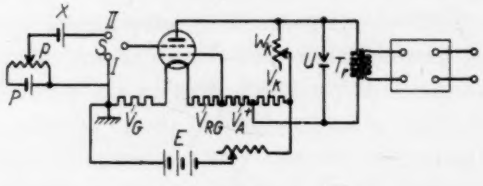


Fig. 2.

wendung der Elektrometerröhrer R als Nullinstrument gemessen. Die für den Betrieb der Röhre erforderlichen Einzelspannungen V_G, V_{RG}, V_A ergeben sich als Spannungsabfälle an den vom Heizstrom durch-

[1]) Siehe Müller, Fr. und Dürichen, W., Z. Physik **95** (1935) 66.

[2]) Wöhlisch, E. und Clamann, G., Z. Biol. **92** (1931) 1. Z. Instrumentenkde **51** (1931) 312.

flossenen entsprechenden Widerständen. In dem von $+V_A$ ausgehenden Anodenkreis liegen Unterbrecher U und Primärwicklung des Eingangstransformators Tr parallel. Diese Schaltung ist ebenso wie bei WÖHLISCH trotz einer kleinen Einbusse an Empfindlichkeit der Hintereinanderschaltung von Unterbrecher und Transformator wegen der grösseren Störfreiheit vorzuziehen.

Der Anodenstrom der Elektrometerröhre (bei Schalterstellung S_{I}) muss zunächst kompensiert werden, einmal — wie bei der Gleichspannungsmessung — zur Erhöhung der Empfindlichkeit, und dann weil der Ruhestrom von 1 bis $2 \cdot 10^{-4}$ A unseren Verstärker bereits bei weitem übersteuert. Diese Kompensation erfolgt durch die Kompensationsspannung V_K über den Regelwiderstand w_k. Eine vollkommene Kompensation, die am Ausgangsinstrument des Verstärkers kontrolliert wird, ist begrenzt wegen des restlichen Störspiegels und durch die Tatsache, dass wegen des hohen Verstärkungsgrades kleine Über- oder Unterkompensationen sich stark im Ausgang auswirken. Beim Umschalten nach S_{II} ändert sich bei Gleichheit von unbekannter Spannung x und Potentiometerspannung p der Ausschlag am Ausgangsinstrument nicht. Im anderen Falle wird der entstehende Ausschlag mittels P auf Null bzw. seinen ursprünglichen Wert zurückgebracht und die zu messende Spannung an P abgelesen. Will man auf die Vorteile dieser Null-Methode verzichten, so kann man natürlich auch das Potentiometer P weglassen, und nach Eichung mit bekannten Spannungen direkt nach einer Ausschlagsmethode arbeiten. Man kann dann auch im Ausgang ein Registrierinstrument usw. verwenden.

Durch die Stromverzweigung im Anodenkreis der Elektrometerröhre und eine gewisse durch den Gitterstrom der ersten Verstärkerröhre über die Sekundärwicklung des Transformators bedingte Rückwirkung wird der Wirkungsgrad der Verstärkung herabgesetzt. Trotzdem ist die Empfindlichkeit der provisorisch ohne Ausnutzung der Verbesserungsmöglichkeiten zusammengestellten Apparatur sehr hoch. Wir erhielten für eine Veränderung der Potentiometerspannung von 1 mV im Eingang der Elektrometerröhre, die auf Grund der Steilheit der Röhre (etwa 50 μ A/V) im Anodenkreis eine Anodenstromänderung von nur $5 \cdot 10^{-4}$ A bewirkte, im Ausgang des zweistufigen Verstärkers eine Stromänderung von 1 mA!

Dabei ist es grundsätzlich ohne weiteres möglich, die Verstärkung wesentlich weiter zu treiben. WÖHLISCH (loc. cit.) verwandte für den

Eingang einen Spezialtransformator mit dem Übersetzungsverhältnis 1:1000 und erzielte mit nur einer normalen Röhre eine ausserordentliche Spannungsverstärkung. Bei unserem Verstärker ist es wegen des geringen Aussteuerungsbereiches und im Hinblick auf die Leistung der Endröhre zwecklos, das Übersetzungsverhältnis des Eingangstransformators (bei uns 1:20) wesentlich zu erhöhen[1]). Dagegen kann man bei Verwendung der Diodenschaltung im Ausgang[2]) das Übersetzungsverhältnis des Ausgangstransformators erhöhen und auf diese Weise die Spannungsempfindlichkeit stark vergrössern. Beim Arbeiten nach der Null-Methode ist es in diesem Falle wegen der in der Nähe des Nullpunktes nicht mehr linearen Dioden-Charakteristik zweckmässig, vorher nicht ganz auf Null zu kompensieren, sondern eine kleine Vorspannung bestehen zu lassen. Bei sorgfältiger Abschirmung störender Induktionserscheinungen usw. und genauer Kompensation ist es für die Nullmethode auch möglich, die unbekannte EMK unter Verwendung des Lautsprechers oder Telephones als Nullinstrument mit grosser Genauigkeit zu bestimmen.

Die Untersuchung wurde zum Teil aus den Mitteln einer Leihgabe der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und Mitteln der Jahrhundertstiftung der Technischen Hochschule Dresden ausgeführt, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

[1]) Wenn man nicht durch eine Spannungsteilerschaltung zwischen der ersten und zweiten Röhre den Verstärkungsgrad entsprechend herabsetzen will. [2]) Siehe Müller, Fr. und Dürichen, W., Z. Physik **95** (1935) 66; Chem. Fabrik (im Druck).

Dresden, Inst. f. Physikal. und Elektrochemie der Technischen Hochschule.

26. April 1935.

Die elektrolytische Dissoziation des schweren Wassers[1]).

Von

E. Abel, E. Bratu und O. Redlich.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 5. 35.)

Die elektromotorischen Kräfte der Ketten D_2, DCl (0·1 M), $AgCl$, Ag und D_2, $NaOD$ (0·1 M)+$NaCl$ (0·1 M), $AgCl$, Ag werden bestimmt. Das Verhältnis der Konstanten der elektrolytischen Dissoziation von D_2O und H_2O folgt hieraus zu $K_2:K_1=0{\cdot}16_0$ (21°). — Es wird gezeigt, dass das Produkt der Gesamtaktivität der Wasserstoffionengattungen mit der Gesamtaktivität der Hydroxylionengattungen lediglich von der stöchiometrischen Isotopenzusammensetzung abhängt, also für Lösungen von Säure und Alkali in demselben Wasser gleich ist. Dieses Produkt, „Ionisationsfunktion", das aus Messungen, wie den von uns angestellten, berechnet werden kann, spielt für Mischungen von leichtem und schwerem Wasser eine ähnliche Rolle wie die Dissoziationskonstante für das reine Wasser. — Das „Normalpotential" des Deuteriums (in schwerem Wasser), bezogen auf die Wasserstoffelektrode (in leichtem Wasser), ist $-0{\cdot}003_4$ Volt. Um denselben Betrag ist auch der Absolutwert des Potentials der Chlorsilberelektrode (bezogen auf die Deuteriumelektrode) in schwerem Wasser kleiner als in leichtem Wasser.

Von den klassischen Methoden zur Bestimmung der Dissoziationskonstante des Wassers scheiden Hydrolyse, Esterverseifung und ähnliche Wege als weniger zweckmässig aus. Die Messung der Eigenleitfähigkeit, die bei gewöhnlichem Wasser mit moderner Experimentaltechnik zweifellos zu noch genaueren Ergebnissen führen würde als KOHLRAUSCHS berühmte Bestimmung, kommt für die vorliegende Aufgabe deshalb nicht in Betracht, weil sie, ohne übermässig grossen Aufwand an Mühe und Kosten, nur mit grosser Substanzmenge auszuführen ist[2]). So bleibt nur die Methode der elektromotorischen Kraft.

Zunächst versuchten wir es mit der klassischen Form der Säure-Alkalikette. Vor allem erhob sich die Frage, ob sich die sehr bedeutenden Diffusionspotentiale bei so kleinen Substanzmengen hinreichend definiert einstellen würden. Bei Kontrollversuchen brachten wir die Salzlösung, die als Verbindung zwischen Säure und Base diente, in dem Küken eines Hahns unter. Es zeigte sich bald, dass unter den von uns gewählten Verhältnissen keine reproduzierbaren Ergebnisse zu erzielen waren. In Anbetracht des Umstandes, dass die Diffusionspotentiale unter

[1]) Vorläufige Mitteilung: ABEL, E., BRATU, E. und REDLICH, O., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 153. [2]) Über die Schwierigkeiten der Leitfähigkeitsmessung mit kleinen Mengen vgl. LEWIS, G. N. und SCHUTZ, PH. W., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1913.

allen Umständen eine nicht unbedeutende Unsicherheit in das Ergebnis hineintragen, unterliessen wir es, eine andere Anordnung der gleichen Kette zu erproben, gingen vielmehr zu einer geeigneteren Methode über.

Als solche bot sich die Messung von Ketten ohne Überführung dar, wie sie ROBERTS[1]), ferner HARNED und Mitarbeiter[2]) mit guten Erfolgen verwendet haben. Nach diesen Verfassern, deren Untersuchungen sich im wesentlichen nur durch die Wahl des Alkalimetalles und der Konzentrationsverhältnisse unterscheiden, misst man die elektromotorischen Kräfte der Ketten

$$H_2,\ HCl\ (m_1),\ AgCl,\ Ag\ \text{(Säurekette)};$$

$$H_2,\ MeOH\ (m_2)+MeCl\ (m_3),\ AgCl,\ Ag\ \text{(Alkalikette)},$$

deren Differenz auf Grund der Beziehung

$$E_A - E_S = \frac{RT}{F} \ln \frac{a(HCl)\,a(MeOH)}{K_1\,a(MeCl)\,a(H_2O)} \qquad (1)$$

zur Dissoziationskonstante führt. Dabei bedeuten E_A und E_S die elektromotorischen Kräfte der Alkali- und Säurekette, K_1 die Konstante der elektrolytischen Dissoziation des Wassers in üblicher Definition, $a\,(HCl)$ die Aktivität der Salzsäure, die übrigen a die Aktivitäten der betreffenden Stoffe in der Alkalihydroxyd-Alkalichloridlösung.

Die Messung mit schwerem Wasser und Deuteriumelektroden liefert dementsprechend die Dissoziationskonstante K_2 des schweren Wassers; misst man mit leichtem und schwerem Wasser bei gleichen Konzentrationen, so kann man, ohne damit einen ernstlichen Fehler einzuführen, den Quotienten der Aktivitäten in (1) für beide Messungen gleichsetzen.

Wir haben es aus naheliegenden Gründen vorgezogen, nicht mit reinem schweren Wasser und Deuterium zu arbeiten, wir haben vielmehr die Abhängigkeit der elektromotorischen Kräfte der beiden Ketten vom Deuteriumgehalt bestimmt und extrapoliert. Als Alkalimetall wählten wir Natrium, da dieses auf bequemste Art eine carbonatfreie konzentrierte Lauge gibt. Da wir auf eine besondere Bestimmung des Quotienten der Aktivitätskoeffizienten verzichten durften, konnten wir unsere Messung auf *eine* Konzentration an

[1]) ROBERTS, E. J., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 3877. [2]) HARNED, H. S. und SCHUPP jr., O. E., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 3886. HARNED, H. S. und MASON, C. M., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3112. HARNED, H. S. und HAMER, W. J., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2194. HARNED, H. S. und COPSON, H. R., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2206.

Säure bzw. Lauge und Salz beschränken; wir wählten 0·1 Mol auf 55·51 Mol Wasser. ROBERTS mass unter gleichen Verhältnissen, so dass wir unsere Kontrollmessungen unmittelbar mit seinen Ergebnissen vergleichen können.

Elektroden, Zelle, Substanzen, Messanordnung.

Als Wasserstoffelektrode diente ein in üblicher Weise sorgfältig gereinigter und platinierter Platindraht (0·3 mm), dessen Spitze durch Schmelzen abgerundet worden war.

Die Chlorsilberelektrode wurde aus einem ebensolchen Platindraht hergestellt, auf den nach LEWIS[1]) sorgfältig gewaschenes Silberoxyd aufgetragen wird, welches man durch Erhitzen auf 400° in poröses Metall verwandelt; dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis man eine vollständig deckende, gleichmässige Silberschicht erzielt; nachher elektrolysiert man in 0·1 norm. *HCl*.

Die Elektroden wurden ständig in doppelt destilliertem Wasser aufbewahrt. Da die vorliegende Aufgabe im Wesen nur Differenzmessungen erfordert, war es vor allem unsere Absicht, gut reproduzierbare Elektroden zu gewinnen. Nach dem Ergebnis der später angeführten Kontroll- und Vergleichsmessungen lieferten übrigens unsere Elektroden trotz ihrer geringen Oberfläche nicht nur reproduzierbare, sondern auch mit älteren Messungen recht gut übereinstimmende Resultate.

Die Zelle (Fig. 1) besteht aus einem Hahn *a*, dessen Küken den Anodenteil bildet. In den Kathodenteil *b* ragen Wasserstoffelektrode und Wasserstoff-Einleitungsröhrchen; dabei erwies sich eine so tiefe Lage der Mündung des letzteren notwendig, dass die gesamte Flüssigkeit vom Wasserstoffstrom durchgemischt wurde. Füllung durch *f*, Entleerung durch *c*. Die Quecksilberdichtungen bei *i* und *k* sind insbesondere dann unerlässlich, wenn man Bestimmungen vornehmen will, ohne ständig Wasserstoff durchzuleiten.

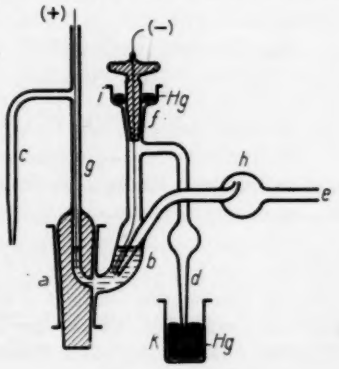


Fig. 1. Zelle.

Wasserstoff für die Vergleichsmessungen[2]) und Deuterium wurden in einem besonderen Entwicklungsapparat (Fig. 2) hergestellt. Die Kugel *a* wurde bis zum Dreiweghahn mit sorgfältig gereinigtem und destilliertem, insbesondere fett- und feuchtigkeitsfreiem Quecksilber gefüllt. In die kleine Kugel *f* werden Natriumstücke eingetragen, deren Oberfläche zweimal, jedesmal nach Waschen

[1]) LEWIS, G. N., J. Amer. chem. Soc. **28** (1906) 158. [2]) Siehe S. 358.

mit reinem Petroläther und Trocknen mit Filtrierpapier, entfernt worden war. 0·2 cm³ Schweres Wasser werden durch *h* in das Röhrchen *g* eingefüllt und dort mittels eines Kohlensäure-Alkohol-Gemisches ausgefroren. Sodann wird *e* schnell an *c* angeschmolzen, bei *h* mit einer Ölpumpe evakuiert und zugeschmolzen. Nunmehr erhitzt man vorsichtig bei *g*, das Wasser destilliert nach *f* und setzt sich mit dem Natrium um; der gebildete Wasserstoff wird in die Behälterkugel *a* eingelassen. Erhitzen des in *f* gebildeten Natriumhydroxyds bewirkt Umsetzung mit dem überschüssigen Natrium zu Natriumoxyd[1]), so dass man den Wasserstoff des eingebrachten Wassers praktisch vollständig gewinnt und keine nennenswerte Verschiebung des Deuteriumgehaltes infolge eines chemischen Trennungseffektes eintreten kann.

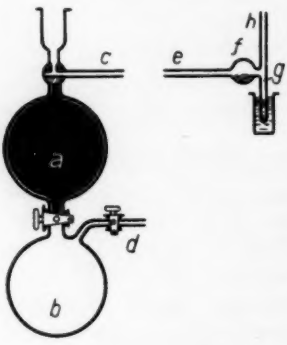


Fig. 2. Wasserstoffentwicklungsapparat.

Für die Kontrollmessungen[2]) wurde Wasserstoff einer Stahlflasche entnommen, mit Permanganatlösung, erhitztem Kupferdrahtnetz, Lauge und Wasser gereinigt.

Konzentrierte carbonatfreie Natronlauge wurde aus Natrium hergestellt. Wasser wird in einer Platinschale in einem Strom gereinigten Stickstoffes gekocht, abgekühlt und in einem Exsiccator unter ständigem Überdruck von Stickstoff mit Natrium versetzt; die Lauge wurde für jede Messung besonders analysiert.

Schweres Wasser wurde auf dem üblichen elektrolytischen Wege erhalten und mehrmals im Vakuum destilliert. Die Analyse wurde sowohl durch Bestimmung des spez. Gewichts als auch mittels des Interferometers vorgenommen.

Titrationen führten wir gewichtsmässig in einer Platinschale mit Phenolphthalein als Indikator aus; zur Vermeidung des CO_2-Fehlers wurden sie bis zum völligen Verdampfen verfolgt. Wägungen sind auf Vakuum reduziert. Mikropipetten wurden mit Quecksilber ausgewogen.

Für die elektrischen Messungen bedienten wir uns eines Kompensators nach Raps, den Herr Dr. P. Rosenfeld in unserem Institut bei einer früheren Gelegenheit geprüft und praktisch fehlerfrei befunden hatte. Als Nullinstrument diente ein Spiegelgalvanometer mit einer Empfindlichkeit von $8 \cdot 10^{-10}$ A/mm oder, bei unserer Zelle[3]), 20 mm/mV. Das Spannungsnormale des Instituts besteht aus drei gesättigten Weston-Elementen, die von Herrn Rosenfeld unter besonderen Vorsichtsmassregeln hergestellt worden waren und deren Spannung laut

[1]) Rollefson, G. K., J. chem. Physics **2** (1934) 144. Halla, F. und Tompa, H., Z. anorg. allg. Chem. **219** (1934) 321. [2]) Siehe S. 358. [3]) Mit geschlossenem Hahn.

Prüfung durch das Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen, Wien, gleich dem Sollwert ist; unsere Elemente stimmen untereinander seit Jahren innerhalb weniger als 0·1 mV überein.

Ausführung der Messungen.

In ein kleines Glasröhrchen wird etwa 1 cm^3 (schweres) Wasser eingewogen, aus einer 20 cm^3 fassenden Mikropipette lässt man die zur Herstellung einer 0·1 mol. Säure berechnete Menge rauchender Salzsäure zufliessen, rührt um und überträgt die Lösung mit einer Pipette in die Zelle. Nun leitet man Wasserstoff ein (etwa zwei Blasen in der Sekunde); das Potential steigt an und erreicht nach weniger als $^1/_2$ Stunde einen konstanten Wert. Nach etwa 1 Stunde wird die Wasserstoffzufuhr gesperrt und bei geschlossener Zelle weitergemessen.

Später wird die Hauptmenge der Flüssigkeit in ein gewogenes Wägeglas gebracht. Aus einer 60 cm^3 fassenden Mikropipette lässt man jene Menge konzentrierter Lauge zufliessen, die zur Herstellung einer (0·1 mol. $NaCl$ + 0·1 mol. $NaOH$-)Lösung erforderlich ist. Diese Lösung wird sodann in gleicher Weise der Messung unterzogen wie vorher die Säure.

Die Stabilität des Potentials der Säurekette liess nichts zu wünschen übrig; die Ablesungen schwankten in der Regel im Laufe von Stunden kaum um mehr als 0·1 mV. Anders verhielt sich die Alkalikette; die Verdrängung der Luft aus der Zelle und die Sättigung der Elektrode mit Wasserstoff zeigte sich hier dadurch an, dass das Potential einen Maximalwert annahm; von diesem fiel es in der Regel langsam ab, mit einer Geschwindigkeit, die sich meist unter 1 mV/Stunde hielt. Als Ablesung wurde der Maximalwert als der experimentell am besten definierte Betrag gewählt. Der zeitliche Abfall des Potentials ist vielleicht durch Reaktion der Lauge mit dem Glas (Jenaer Geräteglas) zu erklären; das ungünstige Verhältnis der Oberfläche zum Volumen könnte einen solchen Effekt merklich machen.

Bei den vorläufigen Messungen befand sich die Zelle in einem Glaszylinder, der mit einem Kork abgeschlossen und in einen 25·00°-Thermostaten versenkt war. Da das Verhältnis der beiden Dissoziationskonstanten kaum sehr stark temperaturabhängig sein dürfte, sparten wir uns bei den endgültigen Messungen die Unbequemlichkeit dieser Anordnung, massen bei Zimmertemperatur und korrigierten mit den Temperaturkoeffizienten

$$\frac{dE_S}{dt} = -0{\cdot}164\ \text{mV/Grad}; \quad \frac{dE_A}{dt} = +0{\cdot}156\ \text{mV/Grad} \qquad (2)$$

auf die mittlere Zimmertemperatur von 21° C (die EMKK beider Ketten sind positiv). Diese Temperaturkoeffizienten[1]) erhält man aus den in den ICT, V 176, angegebenen Bildungswärmen; für die Säurekette stehen überdies noch unmittelbare Angaben (ICT, VI 322) zur Verfügung.

In Anbetracht der zur Verwendung gelangenden kleinen Mengen war es nicht möglich, die gewünschten Konzentrationen genau einzuhalten, es waren daher für die Abweichungen der tatsächlichen Konzentrationen von der Sollkonzentration (0·1 Mol auf 55·51 Mol Wasser) ebenfalls Korrekturen einzuführen. Für die Säurekette wurde die Korrektur einer graphischen Darstellung der Messungen von ROBERTS entnommen, für die Alkalikette als 0·059 log $m(NaCl)/m(NaOH)$ berechnet. Zu dem Verhältnis der molaren Gehalte sollte natürlich ein Quotient von vier Aktivitätskoeffizienten treten, doch kann man diesen Quotienten (selbstverständlich nicht die einzelnen Aktivitätskoeffizienten) unbedenklich gleich Eins setzen, wofern der Bruch $m(NaCl)/m(NaOH)$ von Eins nicht zu sehr verschieden ist. Bei konstantem Werte des letztgenannten Bruches ist das Potential nach den Messungen von ROBERTS innerhalb des in Betracht kommenden Bereiches von der Ionenstärke vollkommen unabhängig.

Der Wasserstoffdruck wurde auf eine Atmosphäre reduziert.

Ergebnisse der Messungen.

Eine grössere Zahl von „Kontrollmessungen" mit gewöhnlichem Wasser nahmen wir vor, um die Güte der Messanordnung und vor allem die Reproduzierbarkeit der Elektroden zu überprüfen. Bei diesen Messungen wurden, wie früher erwähnt, Wasserstoff aus einer Stahlflasche und Lösungen verwendet, die in einer Menge von etwa 1 Liter hergestellt worden waren. Der Tabelle 1 entnimmt man, dass die Messungen der Säurekette mit den Angaben von ROBERTS befriedigend übereinstimmen[2]). Grösser ist die Differenz bei der Alkalikette, insbesondere bei der verdünntesten Lösung. Der Fortschritt unserer Messanordnung ist daran kenntlich, dass die Abweichungen bei den späteren Messungen (bei 21° C) merklich kleiner sind.

In Tabelle 2 sind „Vergleichsmessungen" der elektromotorischen Kraft E_S^0 der Säurekette und E_A^0 der Alkalikette wiedergegeben, die gleichfalls mit gewöhnlichem Wasser ausgeführt sind, aber in allen Einzelheiten in ebensolcher Weise, wie später mit dem schweren Wasser verfahren wurde (Herstellung des Wasserstoffes und der Lösungen so wie früher beschrieben). Die Mittel aus diesen Messungen,

[1]) Ihre Übertragung auf Ketten mit deuteriumhaltigen Elektrolyten ist in Anbetracht des geringen Temperaturintervalles gewiss unbedenklich. [2]) Die Abweichungen sind — in Einklang mit einer Angabe von ROBERTS — darauf zurückzuführen, dass sich die Chlorsilberelektrode in einer lufthaltigen Lösung befand.

Tabelle 1. Kontrollmessungen.

$m(HCl)$	$m(NaOH) = m(NaCl)$	Temperatur in Grad	Zahl der Messungen	EMK (Mittel) mV	EMK (Roberts) mV	Durchschnittliche Abweichung vom Mittel mV
0·1	—	25	8	352·9	352·3	0·3
0·03	—	25	6	410·8	410·4	0·2
0·01	—	25	4	464·4	464·1	0·3
—	0·1	25	8	1049·3	1050·8	0·3
—	0·01	25	3	1045·7	1050·8	0·3
0·1	—	21	3	353·2	352·9	0·2
—	0·1	21	2	1049·5	1050·2	0·1

Tabelle 2. Vergleichsmessungen.

$m(HCl)$	$m(NaOH) = m(NaCl)$	Temperatur in Grad	Zahl der Messungen	EMK Mittel mV	EMK Roberts mV	Durchschnittliche Abweichung vom Mittel mV
0·1	—	25	6	352·7	352·3	0·9
—	0·1	25	3	1050·0	1050·8	2·5
0·1	—	21	9	353·0	352·9	0·4
—	0·1	21	9	1050·6	1050·2	1·1

besonders aus denen der zweiten Reihe (21° C), stimmen recht gut mit den Angaben von Roberts überein. Diese Mittelwerte sind bei den in Tabelle 3 angeführten Differenzen $E_S - E_S^0$ und $E_A - E_A^0$ verwendet.

Tabelle 3. Messungen mit schwerem Wasser.

Deuterium-Molenbruch				Millivolt			
Gas	Säure	Lauge	Temp. in Grad	E_S	$E_S - E_S^0$	E_A	$E_A - E_A^0$
0·647	0·635	0·611	25	348·2	−4·5	—	—
				344·0	−8·7	1064·5	14·5
				347·5	−5·2	1071·6	21·6
0·984	0·970	0·948	21	(347·8	−5·2)	1089·7	39·1
				349·1	−3·9	1090·4	39·8
0·800	0·788	0·770		347·2	−5·8	1079·5	28·9
				346·9	−6·1	1077·9	27·3
0·960	0·946	0·924		349·0	−4·0	1089·0	38·4

Die Ergebnisse der Messungen mit schwerem Wasser sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Unter „Deuterium-Molenbruch" ist der stöchiometrische Molenbruch $D/(D+H)$ zu verstehen. In der Spalte „Gas" ist die ursprüngliche Zusammensetzung des verwendeten

Wassers[1]) angegeben; durch Zugabe der konzentrierten Salzsäure sinkt der Deuteriumgehalt auf den in der Spalte „Säure" angeführten Wert; setzt man dann die konzentrierte Lauge zu, so fällt er weiter auf den unter „Lauge" vermerkten Betrag. Unter E_S ist die elektromotorische Kraft der Säurekette, unter E_A die der Alkalikette in Millivolt verzeichnet. Sämtliche Ergebnisse sind reduziert auf einen

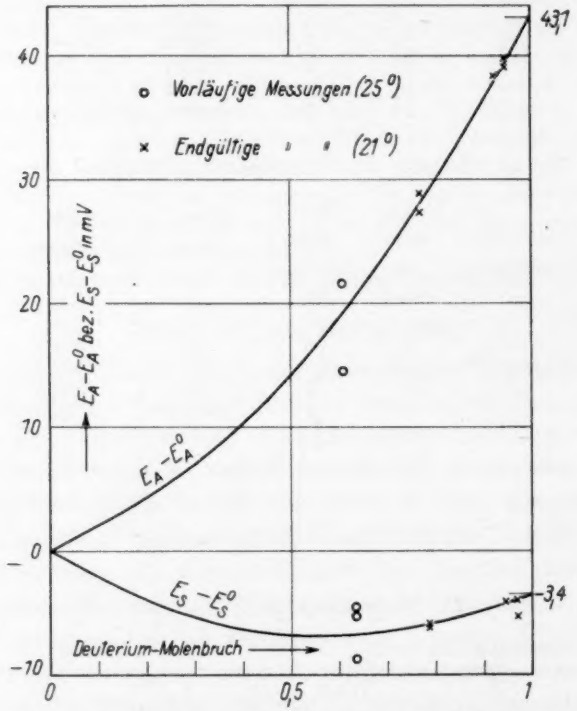


Fig. 3. Abhängigkeit der EMKK vom Deuteriumgehalt.

Gehalt von 0·1 Mol auf 55·51 Mol Wasser ($H_2O + D_2O$) an Chlorwasserstoff bzw. an Natriumhydroxyd und an Natriumchlorid, ferner auf einen Wasserstoffdruck ($H_2 + D_2$) von 760 mm.

Die Messungen der ersten Reihe (bei 25° C) haben nur vorläufigen Charakter. Von den späteren Messungen fällt eine heraus (eingeklammert); bei dieser zeigte auch der zeitliche Verlauf des Potentials Unregelmässigkeiten. Im übrigen schliessen sich die Ergebnisse sehr gut den in Fig. 3 gezeichneten Kurven an.

[1]) und hiermit auch des daraus hergestellten Wasserstoffes.

Schlussfolgerungen.

Die Extrapolation der beiden Kurven der Fig. 3 bis zu reinem schweren Wasser führt zwanglos zu den Werten $E_S - E_S^0 = -3{\cdot}4$ mV; $E_A - E_A^0 = 43{\cdot}1$ mV. Aus Gleichung (1) folgt

$$E_A - E_A^0 - E_S + E_S^0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_1}{K_2} = 0{\cdot}0583_6 \log \frac{K_1}{K_2} \qquad (2)$$

(21° C; K_1 = Dissoziationskonstante des gewöhnlichen Wassers, K_2 = Dissoziationskonstante des schweren Wassers), wobei vorausgesetzt wird, dass der Quotient aus den acht Aktivitätskoeffizienten, der noch in die Gleichung einzugehen hätte, mit hinreichender Näherung gleich Eins gesetzt werden kann. Damit ergibt sich $K_1/K_2 = 6{\cdot}2_7$ oder $K_2 = 0{\cdot}16_0\ K_1$. Eine rohe Fehlerschätzung führt zu einer Unsicherheit von insgesamt etwa 1·5 mV, entsprechend einer Unsicherheit von 6% im Verhältnis der beiden Dissoziationskonstanten.

Da der gefundene Verhältniswert jedenfalls auch für nicht sehr weit entfernt liegende Temperaturen gilt, ergibt sich die Dissoziationskonstante des schweren Wassers bei 25° zu $1{\cdot}6 \cdot 10^{-15}$.

In Mischungen von leichtem und schwerem Wasser sind die Konzentrationen der verschiedenen Ionen durch Gleichgewichtskonstanten bestimmt, welche sich grundsätzlich aus den Messungen der Säure- und der Alkalikette berechnen lassen. Wir beabsichtigen, bei anderer Gelegenheit auf diesen Punkt zurückzukommen. In weniger kompliziertem Zusammenhang mit den unmittelbaren Messungsergebnissen steht eine Funktion, die überdies auch eher unmittelbare Anwendung finden dürfte, nämlich das Produkt aus der Summe h der Aktivitäten der verschiedenen Wasserstoffionen mit der Summe b der Aktivitäten der verschiedenen Hydroxylionen. Dieses Produkt sei Ionisationsfunktion K genannt; wie im folgenden gezeigt wird, spielt der Wert dieser Funktion K für eine bestimmte Mischung von leichtem und schwerem Wasser eine ähnliche Rolle wie die Dissoziationskonstante für das reine Wasser.

Das Verhältnis der Aktivitäten zweier zueinander isotoper Molekelgattungen ist ganz allgemein nur von der stöchiometrischen Isotopenkonzentration abhängig. Dies folgt unmittelbar daraus, dass in jede Austauschreaktion die zueinander isotopen Molekelgattungen mit gleichem Koeffizienten eingehen. Der Anteil der einzelnen isotopen Molekelgattungen an der Gesamtaktivität ist daher ebenfalls nur eine Funktion der stöchiometrischen Isotopenzusammensetzung. Da sich die Ionisationsfunktion K in eine Summe von Produkten

der Aktivitäten einer Wasserstoff- und einer Hydroxylionengattung auflösen lässt, welche ihrerseits, abgesehen von Konstanten, allein durch die Isotopenzusammensetzung bestimmt sind, ist auch K lediglich eine Funktion des Verhältnisses der Mengen der Isotopen in der Lösung.

Infolgedessen ist das Verhältnis der Aktivitäten jeder der Wasserstoffionengattungen, auf welche die Wasserstoffelektrode anspricht, zu der Gesamtaktivität des Wasserstoffions in saurer und in alkalischer Lösung gleich. Führen wir die Grösse q durch die Gleichung

$$E_A - E_A^0 - E_S + E_S^0 = -(RT/F) \ln q \tag{3}$$

ein, so ist also

$$q = \frac{h_A}{h_S} \cdot \frac{h_S^0}{h_A^0}, \tag{4}$$

wobei der obere Index 0 sich auf leichtes Wasser, S und A auf Säure- und Alkalilösung (bei gleicher Isotopenkonzentration) beziehen. Den oben dargestellten Zusammenhang zwischen den Aktivitäten isotoper Molekelgattungen haben wir hier dadurch verwendet, dass wir an Stelle des Verhältnisses der Einzelaktivitäten in Säure und Alkali das Verhältnis der Gesamtaktivitäten gesetzt haben.

Mit $K = h_A b_A$ und $K_1 = h_A^0 b_A^0$ folgt

$$K = \frac{h_S b_A}{h_S^0 b_A^0} \cdot q K_1. \tag{5}$$

Der Quotient der vier Aktivitäten kann wieder gleich dem Quotienten der entsprechenden molaren Gehalte gesetzt werden; da wir diese durchwegs gleich (nämlich $= 0{\cdot}1$) gewählt haben, ist

$$K = q K_1, \tag{6}$$

wobei q entsprechend (3) durch unsere Messungen gegeben ist.

Die aus unseren Messungen durch Interpolation abgeleiteten Werte von q sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Mit x ist der stöchiometrische Molenbruch des Deuteriums bezeichnet. Angenähert gilt die empirische Formel

$$q = 1 - 1{\cdot}41\, x + 0{\cdot}57\, x^2.$$

Tabelle 4.

x	0	$0{\cdot}2$	$0{\cdot}4$	$0{\cdot}6$	$0{\cdot}8$	1
q	1	$0{\cdot}72$	$0{\cdot}52$	$0{\cdot}36$	$0{\cdot}24_7$	$0{\cdot}16_0$

Diese Auswertung unserer Messungen an Mischungen von leichtem und schwerem Wasser setzt allerdings voraus, dass an der Wasserstoffelektrode Gleichgewicht bezüglich des Wasserstoffaustausches zwischen Gas und Lösung herrscht.

Nun ist das Austauschgleichgewicht[1]) viel weiter nach rechts verschoben als wir ursprünglich annahmen[2]). Unser Wasserstoff enthielt wesentlich mehr Deuterium als dem Gleichgewicht entspricht. Wenn sich auch, wie aus der guten Reproduzierbarkeit unserer Messungen zu erkennen ist, das Gleichgewicht zumindest in der Umgebung der Elektroden eingestellt hat, lassen sich doch die endgültigen Konzentrationen nicht mit Sicherheit bestimmen. Dieser Umstand ist für die Extrapolation unserer Messungen auf reines Deuterium bedeutungslos, so dass der Wert für die Dissoziationskonstante des schweren Wassers K_2 von der Unsicherheit, die der Abhängigkeit der Ionisationsfunktion K von der Isotopenzusammensetzung immerhin anhaftet, nicht berührt wird.

Die Extrapolation unserer Messungen der Säurekette liefert, wie erwähnt, für reines schweres Wasser den Wert $E_S - E_S^0 = -3{\cdot}4$ mV. Setzt man wieder voraus, dass die Aktivitätskoeffizienten von *DCl* (0·1 M) in schwerem Wasser und von *HCl* (0·1 M) in leichtem Wasser gleich sind, so folgt für das „Normalpotential“[3]) des Deuteriums (in schwerem Wasser), bezogen auf die Wasserstoffelektrode (in leichtem Wasser),

$$D_2,\ D^+;\quad E^0 = -0{\cdot}003_4 \text{ Volt.}$$

Es ist also Deuterium edler als Wasserstoff. Um den gleichen Betrag ist auch der Absolutwert des Normalpotentials der Chlorsilberelektrode (bezogen auf die Deuteriumelektrode) in schwerem Wasser kleiner, somit unter Verwendung des Wertes *Ag, AgCl, Cl⁻*; $E^0 = -0{\cdot}2221$ Volt[4])

Ag, AgCl, Cl⁻ (in schwerem Wasser); $E^0 = -0{\cdot}218_7$ Volt.

Urey und Rittenberg[5]) hatten unter der Voraussetzung, dass *DCl* in schwerem Wasser dieselbe Löslichkeit besitze wie *HCl* in leichtem, einen Unterschied der Normalpotentiale von 8·86 mV in der umgekehrten Richtung berechnet. Es zeigt sich somit, dass *DCl*-Glas in schwerem Wasser merklich weniger löslich ist als Chlorwasserstoff in leichtem; aus den obigen Zahlen errechnet sich das Verhältnis der Löslichkeiten zu $1 : 0{\cdot}6_2$.

Bald nach unserer vorläufigen Mitteilung erschien eine Notiz von Topley und Wynne-Jones[6]), nach welcher $K_2 : K_1$ etwa gleich 1 : 3. Die Autoren haben anscheinend die Säure-Alkalikette mit Diffusions-

[1]) Farkas, A. und Farkas, L., Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 1071. Crist, R. H. und Dalin, G. A., J. chem. Physics **2** (1934) 735. Bonhoeffer, K. F., Z. Elektrochem. **40** (1934) 469. [2]) Die genannten Untersuchungen sind erst zur Zeit unserer letzten Messungen erschienen. [3]) Man beachte die Verschiedenheit des Lösungsmittels. [4]) Randall, M. und Young, L. E., J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 989. [5]) Urey, H. C. und Rittenberg, D., J. chem. Physics **1** (1933) 137. [6]) Topley, B. und Wynne-Jones, W. F. K., Nature **134** (1934) 574.

potentialen gemessen; die Differenz gegen unseren Wert ist beträchtlich.

Dass die Dissoziationskonstante des schweren Wassers kleiner als die des leichten sein dürfte, haben LEWIS und SCHUTZ[1]) vorausgesagt; aus ihren Überlegungen folgt überdies die durch unsere Ergebnisse bestätigte Voraussage, dass das Verhältnis der beiden Dissoziationskonstanten kleiner sein müsse als das entsprechende Verhältnis für die beiden Essigsäuren, welches von LEWIS und SCHUTZ zu 1:3 bis 4 bestimmt wurde.

Eine anschauliche Erklärung der bedeutend geringeren Dissoziation des schweren Wassers könnte man darin sehen, dass die Aktivität der einfachen D_2O-Molekeln in schwerem Wasser infolge seiner stärkeren Polymerisation kleiner ist als die der einfachen H_2O-Molekeln in leichtem Wasser.

Der Österreichisch-Deutschen Wissenschaftshilfe danken wir bestens für eine Zuwendung, die uns die Durchführung dieser Untersuchung ermöglicht hat. Die Berndorfer Metallwaren-Fabrik Arthur Krupp A.G. hat unsere Arbeit durch Überlassung von Nickelelektroden für die Konzentrierung des schweren Wassers wesentlich unterstützt, wofür der genannten Firma auch an dieser Stelle unser bester Dank ausgesprochen sei. Den Herren Dr. W. STRICKS und Ing. H. KLINGER sind wir für ihre freundliche Mühewaltung bei Herstellung und Analyse des schweren Wassers zu vielem Danke verpflichtet.

[1]) LEWIS, G. N. und SCHUTZ, PH. W., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1913.

Wien, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.

Die Bildungswärme einiger Sulfide.

Von

H. Zeumer und **W. A. Roth.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 5. 35.)

Die Bildungswärmen der wichtigsten Metallsulfide sind verhältnismässig wenig bekannt. Im folgenden wird die Bildungswärme von Eisensulfid und Silbersulfid durch Synthese im Calorimeter bestimmt. Für Silbersulfid wird ein doppelt so hoher Wert gefunden als bisher angenommen. Der neue Wert ist aber wahrscheinlicher als der alte, da die von selbst verlaufende Reaktion $2\,[Ag]+(H_2S)=[Ag_2S]+(H_2)$ mit dem neuen Wert exotherm wird, während sie nach dem alten Wert endotherm wäre, was thermodynamisch kaum möglich ist. Die Bildungswärme von Bleisulfid wird durch Fällung einer verdünnten Bleinitratlösung mit Schwefelwasserstoffwasser bestimmt, wobei als Hilfsgrösse die Ionisationswärme des Bleies benutzt wird. Um letztere berechnen zu können, wird die Lösungswärme von Bleichlorid in einem grossen Konzentrationsintervall bestimmt.

Die Thermochemie des Schwefels war noch vor kurzem ziemlich unsicher. Erst in den letzten Jahren sind durch genaue calorimetrische Bestimmungen[1]) die thermochemischen Daten des Systems $H-S-O$ zum grössten Teil sichergestellt. In einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit wurde auch die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffes[2]), die lange Zeit umstritten war, mit grösserer Genauigkeit calorimetrisch gemessen. Von den wichtigsten Schwefelverbindungen blieben somit nur noch die Metallsulfide thermisch zu untersuchen. Der Grund dafür, dass gerade diese für die Metallurgie wichtigen Bildungswärmen unsicher blieben, liegt in der Schwierigkeit der direkten Bestimmung und in der Unzulänglichkeit der Methoden, die man anwandte, um das Ziel auf Umwegen zu erreichen.

Selbstverständlich ist die direkte Vereinigung der Komponenten, Metall und Schwefel, im Calorimeter das günstigste, war aber bisher

[1]) Bildungswärme von (SO_2): Eckman, J. R. und Rossini, F. D., Bur. Stand. J. Res. **3** (1929) 397. — Bildungs- und Lösungswärme von SO_3: Roth, W. A., Grau, R. und Meichsner, A., Z. anorg. allg. Chem. **193** (1930) 169. Roth, W. A. und Grau, R., Z. anorg. allg. Chem. **188** (1930) 182. Grau, R. und Roth, W. A., Z. anorg. allg. Chem. **188** (1930) 185. Brönsted, N., Z. physik. Chem. **68** (1910) 693. — Lösungswärmen von SO_2: Roth, W. A. und Zeumer, H., Z. Elektrochem. **38** (1932) 167. Stiles und Felsing, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 1546. [2]) Zeumer, H. und Roth, W. A., Z. Elektrochem. **40** (1934) 777.

nur für Eisensulfid gelungen. In anderen Fällen verhindert eine Oxydhaut die Reaktion. Wir konnten ausser Eisen und Schwefel auch Silber und Schwefel im Calorimeter zur Reaktion bringen und so die Bildungswärme direkt bestimmen, während die Methode bei Mangan trotz der viel grösseren Affinität zum Schwefel versagte. Beim Eisen genügte eine kurze elektrische Zündung mittels eines Eisendrahtes, der in das Gemisch Eisen—Schwefel eintauchte, beim Silber war es jedoch nötig, die Mischung von Silber und Schwefel indirekt, also von aussen auf etwa 90° zu erwärmen, um die Reaktion in Gang zu setzen. Hierbei erwies sich das kolloidale, gefällte Silber als weit weniger reaktionsfähig als zerschnitzelter reinster Silberdraht von 0·04 mm Durchmesser („Silberwolle" von W. C. Heraeus, die mannigfacher Anwendungen fähig ist, da die Oberfläche pro Gramm 100 cm^2 beträgt).

Bei der Bestimmung der Bildungswärme der übrigen Metallsulfide ist man auf andere Methoden angewiesen. Am meisten angewandt ist wohl die Fällung des Sulfids mit Schwefelwasserstoff aus der Metallsalzlösung, jedoch sind die hieraus erhaltenen Resultate grösstenteils zu verwerfen, da meist nicht ein reines, kristallisiertes Sulfid fällt, sondern ein wasserhaltiges, völlig undefiniertes Produkt. In einem Falle kann man diese Methode unbedenklich anwenden: Bleisulfid fällt wasserfrei, und eine sofort nach der Fällung vorgenommene Röntgenaufnahme erwies die Kristallstruktur: es ergaben sich die gleichen Linien wie bei mineralischem Bleiglanz. Das gefällte [*PbS*] ist also scharf definiert.

Einen ganz neuen Weg zur Bestimmung der Bildungswärme der Sulfide hatte vor längerer Zeit Mixter eingeschlagen. In einer kleinen Silberbombe mit Silbertiegeleinsatz verschmolz er Metall und Schwefel bzw. Metallsulfid mit Natriumsuperoxyd und erhielt aus der Differenz der Wärmetönungen die Bildungswärme. Wir haben diese an sich elegante Methode gründlich durchgearbeitet und ausgebaut. Der Erfolg ist aber nicht ganz der aufgewendeten Mühe entsprechend. Ein sehr grosser Nachteil der Methode, den man nicht beseitigen kann, ist der, dass sich die Bildungswärme des Sulfids stets als kleine Differenz zweier grosser Zahlen darstellt. Beim Zinksulfid bleiben für die Bildungswärme des Sulfids nur etwa 10 % der Gesamtwärmetönung übrig. Da nun die Unsicherheit der Messung etwa $2‰$ beträgt, wird das Resultat auf 2 % unsicher. Ein genaueres Arbeiten mit der Mixterschen Bombe ist zumindest für Schwefel-

verbindungen nicht zu erreichen, da es bis jetzt kein Tiegelmaterial zu geben scheint, das dem Angriff von Schwefel und schmelzendem Alkali+Superoxyd standhält. Der auch bei sehr gleichmässigem Arbeiten stets wechselnde Grad des Angriffs genügt aber, die angegebene Unsicherheit hervorzurufen.

In letzter Zeit ist mehrfach versucht worden, aus Gleichgewichtsmessungen bei höheren Temperaturen die Bildungswärme für einige Sulfide abzuleiten. Schon die Gleichgewichtskonstanten für ein und dasselbe System streuen bei den verschiedenen Forschern ausserordentlich stark, so dass eine Kontrolle der auf thermochemischem Wege gefundenen Zahlen von dieser Seite aus unmöglich scheint. Berechnungen nach GIBBS-HELMHOLTZ aus E und dE/dT, die unter günstigen Bedingungen die beste nichtcalorimetrische Methode zur Auffindung von Wärmetönungen sind, fallen für die Sulfide so ziemlich fort.

I. Die Bildungswärme von Eisensulfid.

Die bisher vorliegenden Zahlen über die Bildungswärme des Eisensulfids schwanken zwischen +18 und +24 kcal/Mol Eisensulfid. Allerdings kann man nicht alle Zahlen gleichmässig bewerten. So bestimmten THOMSEN[1]) und BERTHELOT[2]) die Bildungswärme durch Fällung von Eisensulfat bzw. -acetat mit Natriumsulfid und fanden 21·8 bzw. 24·0 kcal. Das gefällte Eisensulfid war sicher wasserhaltig, also undefiniert, so dass auch eine Umrechnung der Zahlen mit neuen Werten für die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffes zwecklos ist. MIXTER[3]) fand nach der Natriumsuperoxydmethode 18·8 kcal. Das von ihm verwendete Eisensulfid war aber wahrscheinlich ebenfalls nicht kristallin, ferner macht MIXTER den Fehler, daß er seine Einwaagen für die Versuche niemals so wählt, dass er ein gleichmässig zusammengesetztes Endprodukt erhält. Wir werden darauf noch beim Zinksulfid zurückkommen. Hier sei nur vorausgeschickt, dass ein gleichartig zusammengesetztes Endprodukt unerlässlich ist, um scharf definierte Werte zu erhalten. Dass MIXTERS Zahlen untereinander gut übereinstimmen, ist nicht beweisend, sondern liegt daran, dass er die Bedingungen nicht variiert.

BRITZKE und KAPUTINSKY[4]) berechnen aus Gleichgewichten zwischen 720° und 1000° die Bildungswärme des Eisensulfids zu

[1]) THOMSEN, Therm. Unters. **3**, 451. [2]) BERTHELOT, Ann. Chim. Physique (5) **4** (1875) 187. [3]) MIXTER, Sill. J. (4) **36** (1913) 55. Z. anorg. allg. Chem. **83** (1913) 97. [4]) BRITZKE, S. V. und KAPUTINSKY, A., Z. anorg. allg. Chem. **194** (1930) 330.

18·0 kcal bei Zimmertemperatur. Wie bereits erwähnt, lässt sich die Unsicherheit derartiger Messungen schwer abschätzen.

Am meisten Bedeutung kommt naturgemäss den aus der direkten Vereinigung von Eisen und rhombischem Schwefel gewonnenen Zahlen zu. PARRAVANO und DE CESARIS[1]) fanden nach dieser Methode 23·07 kcal, mit einer rechnerischen Unsicherheit von etwa $^1/_2$%. Die neueste Zahl ist die von G. NAESER[2]), der 23·89 ± 0·16 kcal angibt. Auch die auf direktem Wege ermittelten Zahlen schwanken also um fast 4%.

Wir benutzten zur Bestimmung der Bildungswärme die calorimetrische Mikrobombe von ROTH, die nur wenig umgebaut wurde. Die Platinarmaturen wurden entfernt, und an ihrer Stelle zwei starke Kupferdrähte angeschraubt. An das untere Ende dieser Drähte wurde ein zur Spirale gewickelter Stahldraht für die elektrische Entzündung des Eisen—Schwefel-Gemisches angeschweisst. Das Gemisch befand sich in einem Eisenschälchen, das auf einem Glimmerblättchen stand, um die Wärmeableitung nach dem Boden der Mikrobombe während des Hochheizens, also während der Zündung zu verringern. Auf dem Boden des Schälchens befand sich ebenfalls ein Glimmerblättchen, um einen Kurzschluss der Windungen der Eisenspirale zu verhindern. Dieses Blättchen wurde niemals irgendwie angegriffen, ein und dasselbe Blättchen diente für alle Versuche. Ein drittes Glimmerblättchen war dicht über dem Eisenschälchen an den beiden Kupferdrähten befestigt, um Verstäuben der Substanz zu verhindern. Vor dem Versuch wurde evakuiert und mit Stickstoff gefüllt, dann wieder evakuiert, um während der Zündperiode möglichst wenig Wärmeverluste zu haben. Nach der Reaktion wurde Stickstoff eingelassen, der für schnellen Wärmeaustausch sorgte. Etwas schwierig gestaltete sich das Einbringen des Gemisches. Das Eisenschälchen wurde ausserhalb der Bombe mit einer bestimmten Menge des Eisen—Schwefel-Gemisches beschickt, die Stahlspirale hineingedrückt und das Gemisch nun mit überschüssigem Eisenpulver überschichtet. Dann wurde das Schälchen mit Hilfe eines vorher darunter gelegten Zwirnsfadens, ohne die Spirale wieder herauszuziehen, in das Bombenunterteil gebracht. Der Faden konnte sodann vorsichtig herausgezogen werden. Die Überschichtung des äquivalenten Gemenges von Eisen und Schwefel mit Eisenpulver hatte den Zweck, den bei

[1]) PARRAVANO und DE CESARIS, Gazz. chim. Ital. **47** (1917) 144. [2]) NAESER, G., Mitt. d. Kais.-Wilh.-Inst. f. Eisen-Kohleforschg. Düsseldorf. Bd. 16 (1), Abhandlung 244, S. 1, 1934.

Einschaltung des Zündstromes verdampfenden Schwefel zurückzuhalten. Tatsächlich konnte so fast 100 %iger Umsatz erreicht werden. Der an die Bombenwand sublimierte Schwefel ist nichtkristallin, das Heraussublimieren einer grösseren Menge muss also auf alle Fälle verhindert werden, um grosse, unsichere Korrekturen zu vermeiden. Um das Evakuieren der Bombe, sowie das Füllen mit Stickstoff zu ermöglichen, war an das Auslassventil ein Kupferröhrchen angeschlossen, das aus dem Calorimeterwasser ein wenig herausragte, und durch einen Gummischlauch über einen Zweiwegehahn mit der Pumpe bzw. der Stickstoffflasche verbunden war. Selbstverständlich wurde absolut sauerstofffreier Stickstoff verwendet. Sowohl das Evakuieren, als auch das Wiedereinlassen von Stickstoff erfolgte während der Hauptperiode des Versuches, es entfällt somit jede Korrektur für $p \cdot v$.

Die Mikrobombe stand in einem normalen Calorimeter mit Beckmann-Thermometer und rotierendem Rührer. Die elektrische Energie für die Entzündung des Gemisches wurde als Volt-Ampere-Sekunden bestimmt. Die Spannung und die Stromstärke wurden mit sehr genauen Zeigerinstrumenten, die Zeit mit einer Stoppuhr gemessen. Die Eichung des Calorimeters erfolgte elektrisch. Die Bombe wurde mit Quecksilber gefüllt und statt der Stahlspirale ein Widerstand aus Konstantandraht, der mit Wachskolophonium isoliert war, angeschlossen. Der Widerstand des Drahtes war genau bestimmt worden, so dass die Bestimmung der hineingeschickten elektrischen Energie als $e^2 \cdot t/W$ erfolgen konnte. Die Spannung wurde nach der Kompensationsmethode, die Zeit mit einer Stoppuhr ermittelt. Der Unterschied des Wasserwertes bei Eichung und Versuch, bedingt durch die verschiedene Bombenfüllung, war gering und konnte genau berechnet werden.

Ganz besonderer Wert wurde auf die genaue Bestimmung der umgesetzten Eisen- bzw. Schwefelmenge gelegt. Als günstigste Methode erwies sich, aus dem gebildeten Eisensulfid den Schwefelwasserstoff mit verdünnter Salzsäure frei zu machen und verlustfrei in titrierte Jodlösung zu leiten. Der Jodüberschuss wurde mit Thiosulfat zurücktitriert. Besondere Versuche ergaben, dass die Ausgangssubstanzen, reinstes Carbonyleisen (100 % *Fe*) und reinster Schwefel innig gemischt, mit heisser Salzsäure nicht die Spur Schwefelwasserstoff entwickelten. Die Analysenapparatur bestand aus einem Corleis-Kolben, in den das Reaktionsgut quantitativ eingebracht

wurde. Der seitliche Ansatz war mit drei hintereinander geschalteten Intensivwaschflaschen durch starken Gummischlauch verbunden. Die erste, grosse Waschflasche enthielt eine Jodmenge, die der zu erwartenden Schwefelwasserstoffmenge etwa äquivalent war. Etwas Schwefelwasserstoff ging durch diese Waschflasche stets hindurch und wurde von der zweiten aufgenommen. In der dritten Waschflasche befand sich ebenfalls Jodlösung, sie diente als Kontrolle: es wurde bei nachfolgender Titration stets die eingewogene Jodmenge wiedergefunden. Der bei der Absorption ausgeschiedene Schwefel wurde mit Chloroform behandelt, und die geringe, noch herausgelöste Jodmenge nachtitriert.

In den folgenden Tabellen sind die für Eichung und Versuch erhaltenen Zahlen zusammengestellt.

Tabelle 1. Eichungen.

Nr.	Zugeführte elektrische Energie in cal	Temperaturerhöhung in Graden	Newtonsche Abkühlungskonstante pro $^1/_2$ Min.	Wasserwert cal pro Grad
1	503·58	0·9350	0·00332	538·6
2	501·81	0·9305	0·00340	539·3
3	500·74	0·9280	0·00335	539·6
4	502·54	0·9335	0·00344	538·3
5	545·85	1·0140	0·00338	538·3

Mittelwert: 538·8 ± 0·3

Berechnung des Wasserwertes für die Versuche.

Bombe enthielt bei Eichung:

Substanz	Gramm	spez. Wärme	~ cal/Grad
Hg	167	0·0333	5·56
Konstantan.	1·3	0·1	0·13
Bienenwachs	2	0·42	0·84
		Summe	6·53

Wasserwert der Bombe bei Eichung	538·8
Wasserwert der leeren Bombe	532·3

Bombe enthielt bei den Versuchen:

Substanz	Gramm	spez. Wärme	~ cal/Grad
Eisen . . .	7·6	0·11	0·84
Schwefel . .	0·65	0·17	0·11
Glimmer . .	0·1	0·2	0·02
		Summe	0·97

Wasserwert der leeren Bombe	532·3
Wasserwert der Bombe bei den Versuchen	533·3

Tabelle 2. Bildungswärme des Eisensulfids.

A. Berechnung des Umsatzes.

Versuch Nr.	Jod-Einwaage in Milliäquivalenten			Rücktitration des Jodüberschusses in Milliäquivalenten			Jodverbrauch in Milliäquivalenten		Millimole gebildetes $[FeS]$ $(I+II)/2$	Einwaage $[S]$ in Milliatomen	Nicht umges. S in Milliatomen [2])
	Waschfl. I	Waschfl. II	Waschfl. III	Waschfl. I	Waschfl. II	Waschfl. III	Waschfl. I	Waschfl. II [1])			
1	40·095	4·264	2·130	2·417	3·342	2·130	37·678	0·922	19·300	20·08	0·78
2	40·164	5·035	2·387	2·505	3·597	2·386	37·659	1·438	19·549	20·13	0·58
3	40·022	2·472	2·524	1·797	1·961	2·527	38·225	0·511	19·368	20·07	0·70
4	38·300	2·782	2·326	0·418	2·024	2·328	37·882	0·758	19·320	20·06	0·74
5	41·486	3·624	2·076	2·734	3·224	2·074	38·752	0·400	19·576	20·09	0·51

B. Berechnung der Bildungswärme.

Versuch Nr.	Newtonsche Abkühlungskonstante	Temperaturerhöhung in Graden	Σ cal	cal für elektrische Zündung	cal für Umwandlungswärme des S	cal für $[FeS]$	kcal/Mol $[FeS]$
1	0·00323	0·8940	476·8	+ 39·8	— 0·7	437·7	22·68
2	0·00345	0·9080	484·2	40·8	— 0·5	443·9	22·71
3	0·00345	0·8895	474·4	32·2	— 0·6	442·8	22·86
4	0·00316	0·8930	476·2	35·4	— 0·7	441·5	22·85
5	0·00328	0·9235	492·5	46·1	— 0·5	446·9	22·83

Mittelwert: 22·79 ± 0·04 kcal

[1]) In Waschflasche III kein Jodverbrauch!

[2]) Dient nur zur Berechnung der Umwandlungswärme $[S]_{rhomb} \rightarrow [S]_{amorph}$ (— 900 cal).

Die angegebene Unsicherheit von ± 0·04 kcal ist rein rechnerisch ermittelt, die wahre Unsicherheit des Resultates muss auf etwa ± 0·1 kcal also etwa ± 5‰ geschätzt werden. Diese Unsicherheit ist vor allem in der Ermittlung der hineingeschickten elektrischen Energie begründet. Infolge der kurzen Zündungsdauer ergibt sich ein möglicher Fehler von etwa 2 bis 3%. Wir rechnen also mit:

$$[Fe]_{\alpha} + [S]_{rh} = [FeS] + 22{\cdot}8 \pm 0{\cdot}1 \text{ kcal bei } 20°.$$

Diese Zahl befindet sich in Übereinstimmung mit der von Parravano und de Cesaris gefundenen, wenn man die beiderseitigen Unsicherheiten in Rechnung setzt. Merkwürdigerweise ist eine starke Diskrepanz zwischen unserer Zahl und der von G. Naeser vorhanden. Da Naeser das Reaktionsprodukt nicht analysiert hat, sondern Eisen im Überschuss anwandte und vollständige Umsetzung annahm, wir hingegen genau analysierten, müssen wir unsere Zahl für sicherer halten.

II. Die Bildungswärme von Silbersulfid.

Das Silbersulfid kann man zwar nicht zu den metallurgisch wichtigen Verbindungen zählen, doch war die Neubestimmung der Bildungswärme immerhin von Interesse. Bisher hatten calorimetrische Bestimmungen der Bildungswärme etwa + 3 kcal/Mol ergeben. Da nun Silber in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre anläuft, die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffes aber + 4·80 kcal ist, hätte man einen bei Zimmertemperatur freiwillig verlaufenden, endothermen Vorgang, was höchst unwahrscheinlich ist.

Wir hatten gehofft, ausser Schwefel auch Schwefelwasserstoff mit Silber zur Reaktion bringen zu können, um auf diesem Wege die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffes zu kontrollieren. Leider verläuft die Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Silber bei Zimmertemperatur nur an der Oberfläche, so dass eine Messung der Wärmetönung nicht möglich war.

Die bisher über die Bildungswärme des Silbersulfids vorliegenden calorimetrischen Zahlen stammen von Thomsen und Berthelot. Thomsen[1]) hatte aus der Fällung von Ag_2S mit Schwefelwasserstoff + 3·33 kcal erhalten, Berthelot[2]) aus der Reaktion $Ag_2S + HNO_3$, aq + 3·0 kcal. Die Übereinstimmung ist nicht weiter erstaunlich, da Thomsen gefälltes Silbersulfid erhielt und Berthelot ebenfalls

[1]) Thomsen, Therm. Unters. 3, 381. [2]) Berthelot, Thermoch. 2, 372.

gefälltes auflöste. Sehr oft sind die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $[Ag_2S]+(H_2) \rightleftarrows 2\,[Ag]+(H_2S)$ gemessen worden. Die K-Werte streuen bei den einzelnen Beobachtern aber so stark, dass eine quantitative Auswertung der Messungen in bezug auf die Wärmetönung aussichtslos ist. WATANABE[1]) gibt für die Bildungswärmen des Silbersulfids $+5{\cdot}14$ kcal an. Es muss jedoch bemerkt werden, dass wir aus WATANABES Zahlen nur $+2{\cdot}84$ kcal berechnen konnten. Sämtliche Zahlen für die Bildungswärmen des Silbersulfids liegen also bei etwa $+3$ kcal.

Wir bestimmten die Bildungswärme durch direktes Erhitzen von rhombischem Schwefel mit Silber im Calorimeter. Zu unseren Vorversuchen verwendeten wir frisch gefälltes molekulares Silber und erhitzten es mit Schwefel auf etwa 90°. Der Umsatz war äusserst gering. Durch Verwendung von Heraeusscher Silberwolle, die einen Durchmesser von nur $0{\cdot}04$ mm hat, erreichten wir eine Umsetzung bis zu 90 %.

Da die Bildungswärme klein ist, und die Umsetzung erst bei etwa 90° vor sich geht, musste ein besonderer Apparat konstruiert werden, der es erlaubte, die zum Hochheizen der Mischung erforderliche elektrische Energie auf ein Minimum zu beschränken. Gleichzeitig musste aber nach erfolgter Umsetzung ein schneller Temperaturausgleich erfolgen, um die Hauptperiode des Versuches abzukürzen. Die Fig. 1 bringt den Apparat im Schnitt. Ein kleines Röhrchen (*1*), das aussen mit Glasknöpfen versehen ist, damit die Heizdrahtwicklung Halt hat, ist mit weissem Siegellack in einen Glasschliff (*2*) eingekittet, es dient zur Aufnahme des Gemisches von Silber und Schwefel, und ist mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den ein kleines Thermoelement (*3*) bis in das Reaktionsgemisch führt. Das Thermoelement gestattete, die Temperatur des Reaktionsgemisches auf etwa 1° genau zu bestimmen. Das war unbedingt erforderlich, da vermieden werden musste, dass der Umwandlungspunkt des Schwefels überschritten wurde. Bei der Kleinheit der Bildungswärme des Silbersulfids hätte die Unsicherheit der Umwandlungswärme auch das Endresultat unsicher werden lassen. Der Schliff mit dem Reaktionsröhrchen verschliesst ein birnenförmiges Gefäss (*4*), das auf der Innenseite gut verspiegelt ist. Am unteren Ende ist ein Röhrchen angeblasen, das durch Gummischlauch mit einem

[1]) WATANABE, Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ. (4) **22** (1933) 419.

T-Stück verbunden ist. Der eine Schenkel des T-Stückes (*6*) führt zu einer Vakuumpumpe, der andere endet in einen kleinen Glashahn (*5*), dessen Öffnung sich noch unterhalb des Wasserspiegels im Calorimeter befindet. Die Apparatur ist eine Vervollkommnung des von Roth[1]) zur Bestimmung von Umwandlungswärmen organischer Substanzen benutzten elektrischen Mikroofens. Zu Beginn der Hauptperiode wurde evakuiert, um Abstrahlung möglichst zu vermeiden und so die hineingeschickte elektrische Energie nur zum Hochheizen des Gemisches zu verwenden. Der Temperaturanstieg im Reaktionsröhrchen wurde mit Hilfe des Thermoelementes beobachtet. Sobald ein schnelleres Ansteigen den Beginn der Reaktion anzeigte, wurde der Strom unterbrochen. Begann die Temperatur wieder zu fallen, ein Zeichen, dass die Reaktion beendet war, so wurde der kleine Hahn geöffnet, so dass das Calorimeterwasser in das verspiegelte Gefäss einströmte. Nach kurzer Zeit wurde durch gelinden Überdruck (bei *6*) das Wasser wieder in das Calorimetergefäss zurückgedrückt. Das Einströmenlassen und Wiederherausdrücken wurde zweimal wiederholt. Auf diese Weise wurde ein relativ schneller und ganz sicherer Temperaturausgleich erzielt.

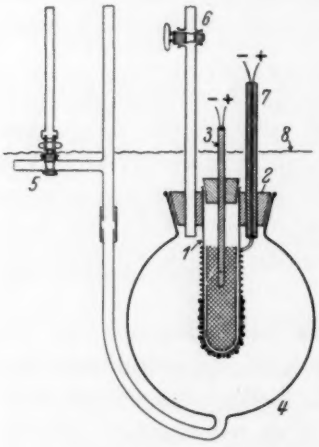


Fig. 1.
Elektrischer Mikroofen zur Synthese von $[Ag_2S]$ im Calorimeter. *1* Röhrchen mit Heizdraht zur Aufnahme der Substanz. *2* Glasschliff. *3* Thermoelement. *4* Innen verspiegeltes Glasgefäss. *5* Glashahn zum Einlassen von Calorimeterwasser. *6* Glasrohr zum Herausdrücken des Wassers. *7* Durchführung des Heizdrahtes. *8* Spiegel des Calorimeterwassers.

Da das gebildete Silbersulfid stark an den Wandungen des Reaktionsröhrchens anhaftete, und das Röhrchen beim Herausnehmen jedesmal zerstört wurde, wurde dieses bei späteren Versuchen mit ganz dünnem Silberblech ausgekleidet.

Die Analyse des Reaktionsgutes erwies sich als äusserst schwierig. Eine quantitative Bestimmung aller Bestandteile war nicht möglich. Es gelang nur, den Schwefel mit Schwefelkohlenstoff auszuziehen,

[1]) Roth, W. A., Z. Elektrochem. **16** (1910) 659.

um aus der Gewichtsdifferenz gegen die Einwaage die Menge des umgesetzten Schwefels zu berechnen. Den umgesetzten Schwefel in dem Gemisch von Ag und Ag_2S durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure, Ausfällen des Silbers mit HCl und Fällung der H_2SO_4 mit $BaCl_2$ zu bestimmen gelang zwar, doch streuten die Werte erheblich. Auch ist diese Bestimmung nach dem Auslaugen mit Schwefelkohlenstoff bedenklich, da eventuell nicht mit ausgelaugter, also nicht umgesetzter Schwefel von der rauchenden Salpetersäure ebenfalls oxydiert wird. Es würden somit nur die Resultate, die durch Auslaugen erhalten wurden, bestätigt werden. Das Auslaugen mit Schwefelkohlenstoff ist aber in diesem Fall unbedenklich anzuwenden, da der Schwefel ja nicht über den Umwandlungspunkt oder gar Schmelzpunkt erhitzt worden ist und somit äusserst leicht löslich geblieben ist.

Eine Umsetzung des Schwefels mit Silber während der kurzen Zeit von der Einwaage bis zum Versuch fand nicht statt. Aus einem Gemisch, das 2 Stunden gestanden hatte, konnte der Schwefel quantitativ ausgelaugt werden. Die Zeit von der Einwaage bis zum Versuch betrug nur etwa 20 Minuten.

Die Eichung des Calorimeters erfolgte wie immer elektrisch, und zwar wurde die Heizwicklung des Reaktionsröhrchens als Heizwiderstand benutzt. Das Röhrchen selbst war mit Silber beschickt. Es wurde genau so verfahren wie bei den Versuchen, um möglichst die gleichen Bedingungen zu haben und irgendwelche Fehler zu eliminieren. Der Temperaturverlauf bei Eichung und Versuch war genau der gleiche. Die elektrische Energie wurde bei den Versuchen und bei der Eichung als Volt-Ampere-Sekunden bestimmt. Die Spannung wurde durch Kompensation mit einem genau geeichten WESTON-Element ermittelt, die Stromstärke mit einem sehr genauen

Tabelle 3. Eichungen.

Nr.	Gewicht des äusseren Glasmantels in Gramm	Zugeführte elektrische Energie in cal	Temperaturerhöhung in Graden	NEWTONsche Abkühlungskonstante pro $^1/_2$ Min.	Wasserwert cal/Grad	Wasserwert berechnet auf Glasgef. von 17·6 g
1	13·2	248·2	0·4520	0·00402	549·1	549·9
2	17·6	299·5	0·5415	0·00371	553·1	550·3
3	17·6	242·4	0·4405	0·00310	550·3	552·3
4	17·6	293·8	0·5320	0·00414	552·3	553·1

Mittelwert: $551{\cdot}4 \pm 0{\cdot}8$

Tabelle 4. Die Bildungs-

Versuch Nr.	Gewicht des äusseren Glasmantels in Gramm	Newtonsche Abkühlungskonstante pro $^1/_2$ Min.	Wasserwert cal/Grad	Temperaturerhöhung in Graden	Summe cal	Zugeführte elektrische Energie in cal	cal für $[Ag_2S]$
1	13·6	0·00253	550·6	0·4165	229·3	163·1	66·2
2	17·6	0·00423	551·4	0·6225	343·2	250·5	92·7
3	17·6	0·00330	551·4	0·5340	294·4	194·4	100·0
4	17·6	0·00502	551·4	0·5600	308·8	263·7	45·1
5	17·6	0·00406	551·4	0·7270	400·9	261·8	139·1

Zeigerinstrument (Fehler $< 1‰$). Die sonst von uns angewendete Methode, den Widerstand des Heizdrahtes genau zu bestimmen und die Energie dann als $e^2 \cdot \sec / W$ berechnen, war hier nicht anzuwenden, da sich der Heizdraht zu stark erwärmte und seinen Widerstand änderte.

Die Tabellen 3 und 4 bringen die Zahlen für Eichungen und Versuche.

Das arithmetische Mittel aus allen Zahlen ist $6{\cdot}5_2 \pm 0{\cdot}1_4$ kcal. Dieser Wert ist jedoch nicht als der wahrscheinlichste anzusprechen. Aus den Tabellen geht hervor, dass das Gewicht der einzelnen Versuche ganz verschieden ist. So ist selbstverständlich die Messung, bei welcher für Silbersulfid fast 35 % der Gesamtcalorien übrig bleiben, sicherer, als eine Messung mit 15 % Calorienanteil. Aber auch die Temperaturerhöhung, sowie die Newtonsche Abkühlungskonstante müssen bei der Berechnung des Wertes berücksichtigt werden. Der so erhaltene Wert der Einzelmessung ist in der letzten Spalte der Tabelle angegeben. Wir rechnen mit dem Mittel nach Gewicht:

$6{\cdot}6_0 \pm 0{\cdot}2$ kcal/Mol Silbersulfid bei 20°.

Die Unsicherheit ist unter Berücksichtigung der verschiedenen Fehler bei Versuch, Eichung und Analyse ermittelt worden.

Wie schon eingangs erwähnt, liegen die älteren Werte bei etwa 3 kcal, also um 3 kcal zu tief. Unser hoher Wert bestätigt, dass das Anlaufen von Silber in Schwefelwasserstoffatmosphäre auf einer exothermen Reaktion beruht, und nicht auf einer endothermen, wie sich aus den alten Zahlen errechnet.

Wir erhalten für den Vorgang:

$$2\,[Ag] + (H_2S) = [Ag_2S] + (H_2) + 1{\cdot}8\ \text{kcal}.$$

wärme des Silbersulfids.

Schwefel-Einwaage in Milliatomen	Mit CS_2 ausgelaugter Schwefel in Milliatomen	S-Umsatz = Millimol $[Ag_2S]$	kcal pro Mol $[Ag_2S]$	S-Umsatz %	cal für $[Ag_2S]$ in % der Gesamtwärme	Gewicht der Einzelmessung (siehe nachfolgenden Text)
16·82	5·87	10·95	6·05	65·1	28·9	0·3
19·76	6·26	13·50	6·87	68·3	27·0	0·75
22·87	7·23	15·64	6·39	68·4	34·0	0·8
23·59	16·71	6·88	6·55	29·2	14·6	0·3
23·63	2·99	20·64	6·74	87·4	34·7	1·0

Mittelwert: $6{\cdot}5_2 \pm 0{\cdot}1_4$ Mittel nach Gewicht: $6{\cdot}6_0 \pm 0{\cdot}2$ kcal/Mol

III. Die Bildungswärme von Bleisulfid.

Eines von den wenigen Sulfiden, die durch Schwefelwasserstoff absolut wasserfrei und kristallin gefällt werden, ist das Bleisulfid. In die Berechnung der Bildungswärme aus der Fällungswärme geht die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffes sowie die Ionisationswärme des Bleies ein. Erstere ist von uns neu bestimmt worden, die Ionisationswärme aber musste nach Neubestimmung einiger Daten neu berechnet werden.

Die bisher vorliegenden Zahlen über die Bildungswärme des Bleisulfids liegen zwischen 18·42 und 22·9 kcal/Mol. Nach der Fällungsmethode fanden THOMSEN[1]) 18·42 kcal, BERTHELOT[2]) 20·3 kcal und P. GÜNTHER[3]) 20·9 kcal. Aus Gleichgewichtsmessungen berechnete WATANABE[4]) als wahrscheinlichsten Wert bei 25° 22·855 kcal. Leider lassen sich über die Genauigkeit dieser Messungen keine Angaben machen, da zumeist keine Einzelheiten angegeben werden.

A. Die Fällungswärme des Bleisulfids.

Die Wärmetönung der Reaktion:

$$Pb^{2+}(NO_3)_2^{2-}, \text{aq} + H_2S, \text{aq} = [PbS] + 2\,H^+NO_3^-, \text{aq}$$

bestimmten wir in der gleichen Apparatur wie die Neutralisationswärme von $NaOH$, aq mit H_2S, aq. Die Schwefelwasserstofflösung wurde jedesmal frisch bereitet, in drei Kölbchen gefüllt: Kölbchen 1 und 3 wurden analysiert. Kölbchen 2 im Calorimeter, das eine verdünnte Lösung von reinstem Bleinitrat in geringem Überschuss ent-

[1]) THOMSEN, Therm. Unters. **3**, 451. [2]) BERTHELOT, Thermoch. **2**, 341. [3]) GÜNTHER, P., Z. Elektrochem. **23** (1917) 197. [4]) WATANABE, M., Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. (4) **22** (1933) 419.

hielt, zerstossen. Zur Analyse wurden die Schwefelwasserstofflösung enthaltenden Kölbchen in titrierte Jodlösung gebracht, der Jodüberschuss mit Thiosulfat zurücktitriert; falls der ausgefallene Schwefel nicht rein weiss war, wurde mit Chloroform behandelt und nachtitriert.

Da das Calorimeter bereits früher geeicht worden war, erübrigte sich jetzt eine Neueichung. Enthielt das Calorimeter 16·1 g Glas (Kölbchengewicht) und 43·7 g Schwefelwasserstofflösung, so war der Wasserwert 338·9 cal/Grad. Die Umrechnung auf die anderen Glas- und Lösungsgewichte bei diesen Versuchen zeigt Tabelle 5, Tabelle 6 die Wärmetönung der Reaktion.

Tabelle 5. Eichungen.

Versuch Nr.	Gramm Glas	Gramm H_2S-Lösung	Gramm Glas 16·1	Gramm H_2S-Lösung 43·7	Entspricht Gramm H_2O	Wasserwert cal/Grad
1	14·9	51·7	−1·2	+ 8·0	+ 7·8	346·7
2	13·6	51·0	−2·5	+ 7·3	+ 6·8	345·7
3	14·8	53·4	−1·3	+ 9·7	+ 9·4	348·3
4	15·0	54·5	−1·1	+10·8	+10·6	349·5
5	15·0	59·1	−1·1	+15·4	+15·2	354·1

Zur Kontrolle wurde bei der Zusammensetzung des Calorimeters entsprechend Nr. 5 eine elektrische Eichung vorgenommen, die als Wasserwert 353·9 cal/Grad ergab, also in Übereinstimmung mit der Berechnung.

Tabelle 6. Wärmetönung der Reaktion:

$$Pb(NO_3)_2\,\text{aq} + H_2S,\,\text{aq} = [PbS] + 2\,HNO_3,\,\text{aq}.$$

Versuch Nr.	Wasserwert cal/Grad	Newtonsche Abkühlungskonstante	Temperaturerhöhung in Graden	cal	Millimol HS_2 bzw. PbS	kcal/Mol PbS
1	346·7	0·00316	0·1780	61·71	4·619	+13·36
2	345·7	0·00320	0·1955	67·58	5·067	+13·34
3	348·3	0·00438	0·1990	69·31	5·073	+13·66
4	349·5	0·00470	0·2200	76·89	5·820	+13·21
5	354·1	0·00437	0·2175	77·02	5·773	+13·34
					Mittelwert:	+13·38 ± 0·08

Diese Zahl muss noch auf unendlich verdünnte Bleinitratlösung errechnet werden (siehe unten).

B. Die Ionisationswärme $[Pb] + 2\oplus = Pb^{2+}$.

Die Ionisationswärme des Bleies kann man nach folgendem Schema berechnen:

$$\begin{array}{lll}
[Pb]+2\oplus & =Pb^{2+} & +x \text{ kcal} \\
[PbCl_2]+\text{aq} & =Pb^{2+}(Cl^-)_2, \text{aq} & +a \quad ,, \\
[Pb]+(Cl_2) & =[PbCl_2] & +b \quad ,, \\
(H_2)+(Cl_2) & =2\,(HCl) & +2c \quad ,, \\
(H_2)+2+\oplus & =2\,H^+ & +d \quad ,, \\
2\,(HCl)+\text{aq} & =2\,H^+Cl^-, \text{aq} & +2e \quad ,, \\
\hline
\multicolumn{3}{c}{x=+a+b+d-2c-2e \text{ kcal}.}
\end{array}$$

Die Bildungswärme von Bleichlorid (a) ist von C. KRAHMER[1]) zu 85·49 kcal, von P. GÜNTHER[2]) zu 85·40 kcal und von H. BRAUNE und F. KOREF[3]) zu 85·70 kcal bestimmt worden. Die Zahlen zeigen also recht gute Übereinstimmung. Wir rechnen mit 85·57 kcal/Mol. Beim Mittelnehmen wurde der Zahl von KOREF und BRAUNE doppeltes Gewicht beigelegt, da sie die sicherste zu sein scheint. Die Bildungswärme von gasförmiger Salzsäure ist von v. WARTENBERG und HANISCH[4]) und von ROTH und RICHTER[5]) zu 21·89 kcal bestimmt worden. Dieser Wert ist sicher auf 0·02 kcal genau. Auch die Lösungswärme von gasförmiger Salzsäure ist von ROTH und RICHTER nachgemessen und in guter Übereinstimmung mit anderen Daten für extrem verdünnte Lösungen zu +17·78 kcal gefunden worden. Die Ionisationswärme $(H_2)+2\oplus=2\,H^+$ wird wie üblich gleich Null gesetzt. Es fehlt somit nur noch die Lösungswärme des Bleichlorids bei unendlicher Verdünnung, um die Ionisationswärme des Bleies berechnen zu können. Die Lösungswärme ist zwar von THOMSEN[6]) zu $6{\cdot}79\pm0{\cdot}09$ kcal bei einer Verdünnung von $N=1767$ und von BERTHELOT[7]) zu 6·0 kcal bestimmt worden, doch war, um auf unendliche Verdünnung umrechnen zu können, eine Neubestimmung bei verschiedenen Verdünnungen notwendig.

Da das Bleichlorid sehr schwer löslich ist, war es schwierig, eine kurze Hauptperiode und vollständige Lösung zu erreichen. Es ge-

[1]) KRAHMER, C., Z. Elektrochem. **26** (1920) 97. [2]) GÜNTHER, P., Z. Elektrochem. **23** (1917) 197. [3]) BRAUNE, H. und KOREF, F., Z. anorg. allg. Chem. **87** (1914) 180. [4]) v. WARTENBERG, H. und HANISCH, K., Z. physik. Chem. (A) **161** (1932) 463; **164** (1933) 144. [5]) ROTH, W. A. und RICHTER, H., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 123. [6]) THOMSEN, Therm. Unters. **3**, 329. [7]) BERTHELOT, Thermoch. **2**, 339.

lang durch Anwendung eines zentralen Rührers, der, nur wenige Millimeter vom Boden und von der Wandung des Calorimeters entfernt, schnell rotierend, das Bleichlorid derart aufwirbelte, dass eine vollständige Lösung in kurzer Zeit erfolgte. Da die Lösungswärme klein war, konnte die vollständige Auflösung nicht aus dem Gang des Thermometers geschlossen werden. Es wurde deshalb, um den Lösungsvorgang kontrollieren zu können, in einem durchsichtigen Calorimeter gearbeitet, wie es Dr. G. BECKER zur Bestimmung der Lösungswärme von Oxalsäure benutzt hatte[1]). Zwischen Wassermantel und Calorimetergefäss wurde ein Luftstrom von der Temperatur des Wassermantels hindurchgeleitet. Diese Massnahme bewirkt bei kleinen Calorimetern eine wesentlich konstantere NEWTONsche Abkühlungskonstante und somit wesentlich bessere Übereinstimmung der Werte.

Die Eichung eines Calorimeters zum Messen negativer Lösungswärmen, wie die des Bleichlorids, kann nicht mit positiver Wärmetönung, also auch nicht auf elektrischem Wege erfolgen, man erhält sonst leicht etwas zu hohe Werte[2]) für die Lösungswärme. Bei grösseren Temperaturerhöhungen kompensiert man zweckmässig durch elektrisches Heizen während des Lösungsversuches derart, dass eine positive Wärmetönung bleibt. Für die kleinen, hier zu erwartenden Temperaturerhöhungen ist aber dieses Verfahren nicht gut anzuwenden. Es wurde daher das Calorimeter mit einem Stoff, Oxalsäure, geeicht, dessen wahre Lösungswärme, nach der Kompensationsmethode bei der gleichen Endkonzentration bestimmt worden war[3]).

Die Tabellen 7 und 8 enthalten die Zahlen für Eichung und Versuch.

Tabelle 7. Eichung des Calorimeters mit Oxalsäuredihydrat (Lösungswärme −68·39 cal).

Nr.	Oxalsäure Gramm	Entwickelte cal	Temperaturerhöhung in Graden	NEWTONsche Abkühlungskonstante	Wasserwert cal/Grad
1	0·9985	−68·29	−0·2045	0·00816	333·9
2	1·0056	−68·77	−0·2070	0·00770	332·2
3	1·0028	−68·58	−0·2075	0·00801	330·5
4	1·0010	−68·46	−0·2070	0·00818	330·8
				Mittelwert:	331·9 ± 0·8

[1]) BECKER, G. und ROTH, W. A., Z. Elektrochem. **40** (1934) 838. [2]) Siehe ROTH, W. A. und EYMANN, C., Z. physik. Chem. (A) **143** (1929) 321. [3]) BECKER, G. und ROTH, W. A., Z. Elektrochem. **40** (1934) 840.

Tabelle 8.

Versuch Nr.	Millimole $PbCl_2$	N = Mole H_2O pro Mol $PbCl_2$	m = Mole Salz pro 1000 g H_2O	Temperaturerhöhung in Graden	Wasserwert · Δt, cal	kcal/Mol $PbCl_2$
1	1·774	9368	0·005913	−0·0340	−11·28	−6·36
2	1·982	8401	0·006606	−0·0380	−12·61	−6·36
3	2·771	6009	0·009237	−0·0530	−17·59	−6·35
4	4·145	4017	0·01382	−0·0810	−26·88	−6·48
5	4·155	4007	0·01385	−0·0800	−26·55	−6·39
6	4·759	3499	0·01586	−0·0925	−30·70	−6·45
7	6·994	2381	0·02331	−0·1375	−45·64	−6·53
8	7·200	2312	0·02400	−0·1400	−46·47	−6·45
9	8·983	1854	0·02994	−0·1775	−58·91	−6·56

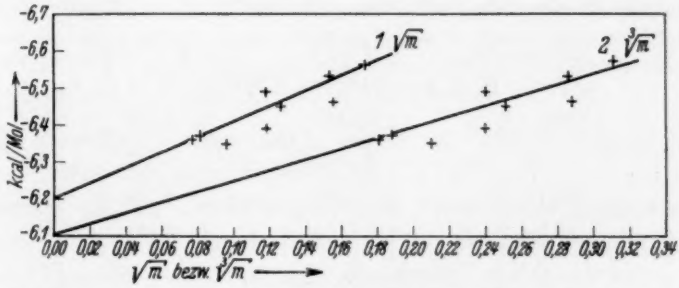


Fig. 2. Lösungswärme von $[PbCl_2]$ bei etwa 20° in Abhängigkeit von der Molarität ($\sqrt{m}$ = Kurve 1; $\sqrt[3]{m}$ = Kurve 2).

Die Zahlen der Tabelle 8 sind in der Fig. 2 graphisch dargestellt, und zwar wurde als Abszisse die Lösungswärme, als Ordinate die zweite Wurzel (Kurve 1) sowie die dritte Wurzel (Kurve 2) aus der Molarität aufgetragen. Die Extrapolation auf unendliche Verdünnung ($m = 0$) ergibt für beide Kurven nicht ganz den gleichen Wert. Die Abweichung ist jedoch gering. Wir rechnen mit dem Mittel −6·15 kcal/Mol Bleichlorid.

Setzt man die angegebenen Zahlen in das Schema ein, so erhält man für die Ionisationswärme des Bleies $= -6{\cdot}15 + 85{\cdot}57 + 0{\cdot}0 - 43{\cdot}78 - 35{\cdot}56 = +0{\cdot}08$ kcal oder $[Pb] + 2 \oplus = Pb^{2+} + 0{\cdot}08$ kcal (nach der alten Tabelle von W. Ostwald $+0{\cdot}02$ kcal).

Die mit Schwefelwasserstoff gefällte Bleinitratlösung enthielt etwa 3000 Mole Wasser auf 1 Mol Nitrat. In dieser Lösung ist das Salz nicht vollständig dissoziiert. Um die Wärmetönung auf die Formel $Pb^{2+} + H_2S$, aq $= [PbS] + 2\,H^+$ umzurechnen, muss die Verdünnungswärme der Bleinitratlösung auf unendlich grosse Verdünnung

zuaddiert werden. Diese Zahl ist nicht bekannt, sie lässt sich aber ziemlich sicher aus den oben angegebenen Daten für Bleichlorid schliessen, da beide Salze demselben Typus angehören. Verdünnt man eine Bleichloridlösung, in der etwa 3300 Mole Wasser auf 1 Mol Salz kommen, auf unendliche Verdünnung, so werden 0·35 kcal entwickelt. Setzt man diese Zahl auch für Bleinitrat ein, so ist die Fällungswärme nicht 13·38 sondern 13·38 + 0·35 = 13·73 kcal.

Die Berechnung der Bildungswärme des Bleisulfids.

Aus den so gefundenen Zahlen, sowie aus der Bildungs- und Lösungswärme des Schwefelwasserstoffes berechnet sich die Bildungswärme des Bleisulfids nach dem Schema:

$[Pb] + [S]_{rh}$	$= [PbS]$	$+ x$	kcal
$Pb^{2+} + H_2S$, aq	$= [PbS] + 2\,H^{2+}$	$+ 13{\cdot}73$	„
$[Pb] + 2 \oplus$	$= Pb^{2+}$	$+ 0{\cdot}08$	„
$(H_2S) +$ aq	$= H_2S$, aq	$+ 4{\cdot}52$	„
$(H_2) + [S]_{rh}$	$= (H_2S)$	$+ 4{\cdot}79$	„
$(H_2) + 2 \oplus$	$= 2\,H^{2+}$	$+ 0{\cdot}00$	„

$x = 23{\cdot}12$ kcal.

Bei Berücksichtigung der möglichen Fehler erhalten wir:

$$[Pb] + [S]_{rh} = [PbS] + 23{\cdot}1_2 \pm 0{\cdot}2 \text{ kcal bei } 20°.$$

Dieser Wert ist höher als alle bisher gefundenen, liegt aber dem von WATANABE aus Gleichgewichten berechneten Wert (22·855 kcal bei 25°) nahe.

Braunschweig, 23. April 1935.

Sauerstoffüberspannung bei der Elektrolyse der flüssigen Gemische der Salze $KNO_3-NaNO_3-LiNO_3$.

Von

S. Karpatscheff und **W. Patzug.**

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 4. 35.)

Die anodische Überspannung in Schmelzen der Nitrate von Kalium, Natrium und Lithium wird gemessen, und zwar für das ternäre Eutektikum bei 150°, 200° und 250°, für das binäre Eutektikum des Natrium- und Kaliumsalzes sowie für eine nicht eutektische ternäre Mischung bei 250°. Die gemessenen Überspannungen lassen sich in Abhängigkeit von der Stromdichte durch Gleichungen von der Form $\eta = a + RT/\alpha F \cdot \log J$ wiedergeben, wo a eine von der Mischung etwas abhängige Grösse <1 ist.

Die Sauerstoffüberspannung wurde von uns in folgenden Gemischen untersucht: dem Eutektikum $KNO_3-NaNO_3-LiNO_3$; dem Eutektikum KNO_3-NaNO_3 und den Gemischen folgender Zusammensetzung: 16·2% mol. $LiNO_3$, 29·9% mol. $NaNO_3$ und 53·9% mol. KNO_3, die zwischen den Eutektika KNO_3-NaNO_3 und $KNO_3-NaNO_3-LiNO_3$ liegen.

Die Apparatur, mit der wir gearbeitet haben, zeigt Fig. 1.

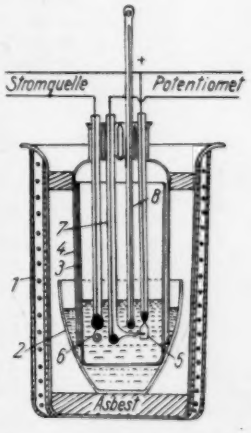


Fig. 1. *1* Luftbad mit elektrischer Beheizung. *2* Porzellantiegel mit dem eutektischen Gemisch $KNO_3-NaNO_3-LiNO_3$. *3* Glasgefäss mit dem flüssigen Elektrolyt (30 mm Durchmesser und 100 mm Höhe). *4* Glasglocke mit vier Öffnungen, in denen die Anode, die Kathode, das Thermometer und der Heber befestigt war. *5* Platinanode. *6* Platinkathode. *7* Heber aus Glas. Im Innern des Hebers befindet sich metallisches Quecksilber, das die Rolle der Hilfselektrode spielt. Ihr Kontakt mit den Potentiometerleitungen wurde durch einen Platindraht vermittelt, der durch eine Porzellankapillare vor der Berührung mit dem geschmolzenen Elektrolyten geschützt war. *8* Thermometer. Das flüssige Gemisch der Salze $KNO_3-NaNO_3-LiNO_3$, das sich in dem Porzellantiegel befand, diente gleichzeitig als Flüssigkeitsverschluss, mittelst dessen das Innere des Gefässes (*3*) von der Atmosphäre getrennt wurde. Die Kathode wurde für die Beseitigung der Anodendepolarisation in ein Glasgefäss eingeschlossen, das nur durch eine Kapillare mit dem äusseren Elektrolyt kommunizierte. Diese Einrichtung ist nicht auf der Fig. 1 gezeichnet.

Die Nitrate, die wir untersuchten, wurden mehrmals umkristallisiert und vor dem Gebrauch getrocknet. Wir haben die Potentialdifferenzen zwischen der Anode und der Hilfselektrode mit einem gewöhnlichen Potentiometersystem gemessen, und zwar bei Stromstärken von 0 bis 0·03 A. Die Resultate für das ternäre Eutektikum von der Zusammensetzung 53·9% mol. KNO_3, 16·9% mol. $NaNO_3$ und 29·2% mol. $LiNO_3$ sind in der Tabelle 1 angeführt. Die Versuche wurden bei 150°, 200° und 250° C ausgeführt.

Tabelle 1. Ternäres Eutektikum.

Stromstärke in Amp.	Anodenpotentiale in Volt		
	Exp. 1 150° C	Exp. 2 200° C	Exp. 3 250° C
0·001	1·630	1·425	1·468
0·002	1·673	1·500	1·527
0·003	1·700	1·523	1·555
0·004	1·723	1·551	1·578
0·005	1·742	1·567	1·600
0·006	1·757	—	1·615
0·007	1·777	—	1·640
0·008	1·787	1·639	1·661
0·009	1·803	1·660	1·665
0·010	—	—	1·675
0·012	1·820	1·690	1·688
0·014	1·827	—	1·705
0·015	—	1·703	—
0·016	1·837	—	1·710
0·018	1·840	—	1·715
0·020	1·843	1·713	1·720
0·025	—	1·730	1·735
0·030	—	—	1·740

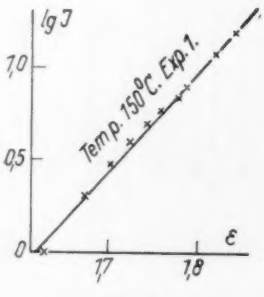


Fig. 2.

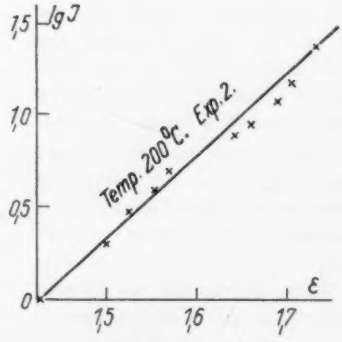


Fig. 3.

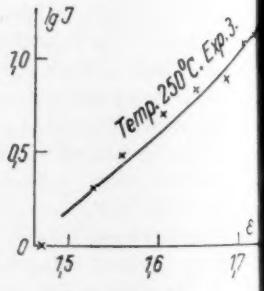


Fig. 4.

Fig. 2 bis 4. Abhängigkeit der Überspannung η vom log der Stromstärke J. Ternäres Eutektikum. Fig. 2: 150° C; 3: 200° C; 4: 250° C.

Eine graphische Darstellung der Überspannung η gegen $\log J$ zeigen die Fig. 2 bis 4. Aus den Figuren ergibt sich, dass die Abhängigkeit der Überspannung von der Stromstärke durch die Gleichung $\eta = a + b \log J$ wiedergegeben werden kann. Die Werte der Koeffizienten „b" zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Temp. (° C)	b_{gef}	b_{ber}
150	0·184	0·190
200	0·222	0·213
250	0·234	0·235

Die Grösse RT/F hat entsprechend den Temperaturen 150°, 200° und 250° C den Wert 0·0845, 0·0945 und 0·105; deshalb können wir für b den folgenden Ausdruck schreiben: $b = 2{\cdot}25\, RT/F$. Diese Werte zeigt die durch b_{ber}.

Die Anodenüberspannung wurde bei uns ferner in dem Eutektikum $KNO_3 - NaNO_3$ (54 % mol. KNO_3, 46 % mol. $NaNO_3$) (Exp. 4, 5, 6; Tabelle 3) und in dem ternären Gemisch der Zusammensetzung 53·9 % mol. KNO_3, 29·9 % mol. $NaNO_3$, 16·2 % mol. $LiNO_3$ (Exp. 7, Tabelle 3) bei 250° C untersucht. Die Beobachtungen zeigt Tabelle 3, die Kurven $\eta = f(\log J)$, die Fig. 5, 6, 7 und 8.

Tabelle 3.

Stromstärke in Amp.	Anodenpotential in Volt			
	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6	Exp. 7
0·001	1·377	1·275	1·748	—
0·002	1·408	1·340	1·797	—
0·003	1·435	1·362	1·817	—
0·004	1·455	1·380	1·837	1·938
0·005	1·465	1·390	1·850	—
0·006	1·475	—	1·859	—
0·007	1·487	1·395	1·871	1·976
0·008	1·490	1·403	1·880	—
0·009	1·500	1·407	1·887	2·002
0·010	—	1·414	1·895	—
0·012	1·520	1·425	1·905	—
0·014	1·528	1·432	1·915	2·030
0·016	1·538	1·436	1·920	2·052
0·018	1·547	1·443	1·923	—
0·020	1·552	1·448	1·925	—
0·025	1·566	1·460	1·937	2·078
0·030	1·580	1·476	1·953	2·098

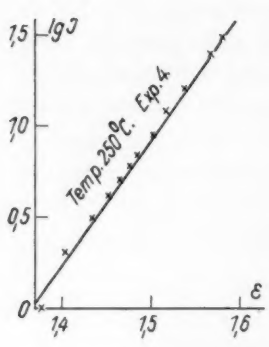


Fig. 5.

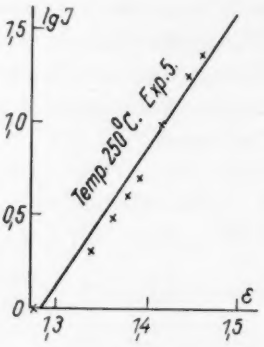


Fig. 6.

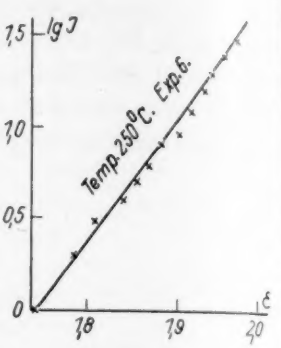


Fig. 7.

Fig. 5 bis 7. Abhängigkeit der Überspannung η vom log der Stromstärke J. Binäres Eutektikum 250°.

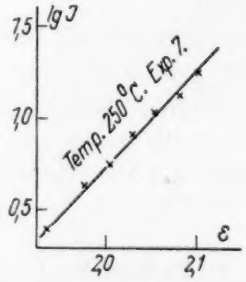


Fig. 8. Abhängigkeit der Überspannung η vom log der Stromstärke J. Eine ternäre Mischung.

Die Werte der Koeffizienten b_{gef} sind in der Tabelle 4 angeführt, ebenso die nach $b = 1{\cdot}36\ RT/F$ bzw. $b = 1{\cdot}75\ RT/F$ berechneten b_{ber}.

Tabelle 4. Zwei Mischungen 250°.

Versuch	Mischung	b_{gef}	b_{ber}
4	Binäres Eutektikum $KNO_3 + NaNO_3$	0·140	0·144
5		1·133	
6		0·156	
7	Ternäre Mischung	0·184	0·185

Aus der Tabelle 4 ist ersichtlich, dass die Experimente 4, 5, 6, welche bei identischen Bedingungen ausgeführt wurden, eine gute Übereinstimmung zeigen. Man sieht aus den angeführten Daten,

dass die Abhängigkeit der Überspannung von der Stromstärke durch die Gleichung $\eta = a + (RT/F) \log J$ ausgedrückt werden kann. Der Koeffizient a ist kleiner als Eins und hat verschiedene Werte bei verschiedenen Zusammensetzungen der Elektrolyte. Vom Gesichtspunkt der Theorie der Überspannung von VOLMER, GURNEY und FRUMKIN[1]) ist das vollständig möglich.

Wir drücken hierbei Herrn Prof. A. FRUMKIN unsere Dankbarkeit für die liebenswürdige Aufmerksamkeit aus, die er unserer Arbeit gezeigt hat.

[1]) ERDEY-GRUZ und VOLMER, Z. physik. Chem. **150** (1930) 203; GURNEY, W., Proc. Roy. Soc. London (A) **134** (1931) 137; FRUMKIN, A., Z. physik. Chem. **164** (1933) 121.

Swerdlowsk, Uralisches physikalisch-chemisches Forschungsinstitut.
Laboratorium der Elektrochemie geschmolzener Salze.
Januar 1935.

Berichtigung zu der Arbeit: „Zur Theorie der Koagulation“[1]).

Von **N. Fuchs.**

(Eingegangen am 21. 5. 35.)

Für die Grösse $\bar{\lambda}$ (S. 205) wurde für den Fall $\lambda \ll a$ irrtümlicherweise $\bar{\lambda} = {}^2/_3\,\lambda$ statt $\bar{\lambda} = {}^1/_2\,\lambda$ gesetzt. Darum muss die Gleichung (11) wie folgt geschrieben werden:

$$N = \frac{N_0}{1 + \frac{5}{12}\frac{\lambda}{a}}$$

und die entsprechende Gleichung auf S. 207

$$N = \frac{N_0}{1 + \frac{\lambda}{12\,a}\left(\frac{8}{\alpha} - 3\right)}.$$

[1]) Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 199.

Bücherschau.

Berl, E., Chemische Ingenieurtechnik. Berlin: Julius Springer 1935. Bd. 1, XXIV und 874 S. mit 700 Textabbildungen und 1 Tafel. Geb. 120.— RM. (Subskriptionspreis 96.— RM.).

Im Anschluss an eine Reihe von ausländischen, insbesondere nordamerikanischen Büchern sind in der letzten Zeit auch in Deutschland einige kleinere und grössere zusammenfassende Darstellungen des Gebietes des Chemie-Ingenieurwesens erschienen. Erfreulich ist hierbei, dass die zur Zeit vorliegenden Werke in ihrem gesamten Aufbau und der Art der Behandlung des Stoffes recht verschiedenartig sind. Beschränkt man sich auf die grossen, handbuchartigen Veröffentlichungen, so kommt für einen Vergleich mit der Berlschen Ingenieurtechnik nur das in dieser Zeitschrift bereits eingehend besprochene Buch: „Der Chemie-Ingenieur" in Frage (vgl hierzu Bd. **164**, S. 301; **165**, S. 235; **166**, S. 470; 168, S. 232; **173**, S. 71). Während „der Chemie-Ingenieur" sich in seinen bisher erschienenen Teilen auf eine einigermassen eingehende, auf die physikalischen und physikalisch-chemischen Grundlagen zurückgreifende Darstellung einerseits der physikalischen Arbeitsprozesse chemischer Betriebe, andererseits der physikalischen Kontrolle und Regulierung des Betriebes beschränkt (ein Band über chemische Operationen befindet sich noch in Vorbereitung), befasst sich die Berlsche Ingenieurtechnik (bei etwa gleichem Gesamtumfang) mit fast sämtlichen Disziplinen, die für die Tätigkeit eines Ingenieurchemikers irgendwie in Frage kommen, ohne Rücksicht darauf, ob für die betreffenden Teilgebiete bereits besondere Darstellungen in Gestalt von Lehrbüchern oder Monographien existieren oder nicht. Eine solche Zusammendrängung eines sehr umfassenden Stoffes auf einen immerhin beschränkten Gesamtumfang hat naturgemäss zur Folge, dass die Darstellung im einzelnen relativ knapp ist, und dass daher das gesamte Werk mehr oder weniger den Charakter eines Kompendiums erhalten hat. Dieser Eindruck wird verstärkt durch den Umstand, dass die einzelnen (meist von verschiedenen Autoren verfassten) Kapitel durchweg einen vollkommen selbständigen Charakter tragen, und dass auf eine Herausarbeitung der inneren (physikalischen) Zusammenhänge der Einzelthemen offenbar bewusst verzichtet wurde.

In dem ersten zur Zeit vorliegenden Bande des neuen Werkes werden folgende Themen behandelt: 1. Praktisch-mathematische Grundlagen (81 S.) von A. Walter (Darmstadt), 2. Thermodynamik, Gleichgewichts- und Geschwindigkeitslehre (85 S.) von H. Mark (Wien), 3. Katalyse (19 S.) von H. Mark (Wien) (mitbearbeitet von E. Berl und K. Winnacker), 4. Phasenlehre (73 S.) von E. Jänecke (Heidelberg), 5. Vorgänge bei der Verbrennung, Spaltung und Bildung von Brennstoffen (84 S.) von K. Winnacker (Frankfurt-Höchst) und E. Berl (Pittsburgh), 6. Anwendungsgebiete der Elektrotechnik (109 S.) von W. Speidel (Halle a. S.), 7. Werkstoffe für die chemische Ingenieurtechnik (123 S.) von A. Thum (Darmstadt) und H. Holdt (Darmstadt), 8. Technische Mess- und Regelverfahren (279 S.) von A. Ernst und K. Hilburg (Ludwigshafen).

Speziell für den Physikochemiker sind von besonderem Interesse die Abschnitte 2 bis 5. Für die beiden von H. Mark leichtverständlich und flüssig geschriebenen allgemeineren Abschnitte stand freilich so wenig Raum zur Verfügung, dass sie dem eigentlichen Physikochemiker nicht allzuviel Neues (auch in bezug auf praktische Anwendungen) bieten werden, dass es aber auch zweifelhaft erscheint, ob es sich für einen mit den Gesetzen der chemischen Wärmelehre noch weniger vertrauten Leser nicht empfehlen wird, eine etwas ausführlichere Darstellung zu Hilfe zu nehmen, um zu einem wirklichen Verständnis zu gelangen. Günstiger liegen die Verhältnisse in dieser Hinsicht bei dem Abschnitt „Phasenlehre", der im Hinblick auf seine Anschaulichkeit (Verwendung zahlreicher Figuren) wohl als Einführung auch für einen Nichtphysikochemiker ausreicht, und der vor allem deshalb von manchen Fachgenossen begrüsst werden wird, weil aus der Feder E. Jäneckes, eines der erfolgreichsten Forscher auf dem Gebiete der Phasenlehre, noch keine zusammenfassende Darstellung etwa gleichen Umfanges existiert. Speziell für die Ingenieurtechnik wird der Wert dieses Abschnittes sehr erhöht durch einen von K. Winnacker und E. Berl verfassten Unterabschnitt: Praktische Anwendung der Phasenlehre. Ganz besonderes Interesse beansprucht der Abschnitt: Vorgänge bei der Verbrennung, Spaltung und Bildung von Brennstoffen. Hier findet der Leser ein mit grosser Sorgfalt und Sachkenntnis aus den verschiedensten Quellen zusammengetragenes und gesichtetes reichhaltiges Material kurz, aber doch im grossen und ganzen durchaus verständlich behandelt, für welches, soweit dem Referenten bekannt, eine ähnliche Gesamtdarstellung noch nicht existiert. Soweit es der beschränkte Raum zuliess, sind gerade in diesem Abschnitt theoretisch und experimentell gewonnene Erkenntnisse geschickt mit praktischen Ergebnissen und Anwendungsmöglichkeiten verschmolzen; aus ihm wird daher zweifellos auch mancher Physikochemiker wertvolle Anregungen schöpfen können.

Auf die drei letzten grösseren Abschnitte genügt hier ein kurzer Hinweis, da sie mit der physikalischen Chemie weniger Berührungspunkte haben als die vorangehenden. Bemerkt sei nur, dass das Thema des Abschnittes: Anwendung der Elektrotechnik weiter gefasst ist, als es der Titel erwarten lässt; z. B. werden auf den ersten 30 Seiten in gedrängtester Form auch die allgemeinen theoretischen Grundlagen nahezu der gesamten Elektrizitätslehre dargestellt. Einen besonders günstigen Eindruck in bezug auf straffe Stoffgliederung, Auswahl des Stoffes und Klarheit der Darstellung hinterliess dem Referenten der Abschnitt: Werkstoffe für die chemische Ingenieurtechnik. In dem letzten Abschnitt: Technische Mess- und Regelverfahren ist im Vergleich zu anderen Darstellungen die Schilderung der (zwar an sich wichtigen) Mengenmessung, die etwa die Hälfte des ganzen Artikels umfasst, gegenüber den Messverfahren anderer Grössen (Temperatur, Dichte, Feuchtigkeit, Heizwert usw.) wohl etwas zu stark betont worden; vor allem scheinen dem Referenten die physikalischen Analysenverfahren, denen insgesamt nur acht Seiten gewidmet sind, etwas zu stiefmütterlich behandelt zu sein.

Insgesamt kann kein Zweifel bestehen, dass das (freilich nicht nur inhaltlich, sondern leider auch hinsichtlich seines Verkaufspreises) recht wertvolle Werk erheblich dazu beitragen wird, das allgemeine Interesse an den wichtigen Problemen der Chemie-Ingenieurtechnik zu heben und eine gedeihliche Weiterentwicklung dieses Faches in Deutschland zu fördern. *Eucken* (Göttingen).

Staudinger, H., Tabellen zu den Vorlesungen über allgemeine und anorganische Chemie. 2. Aufl. unter Mitarbeit von Dr. G. Rienäcker (Mitarbeiter der 1. Aufl.: Dr. A. Hensle). Karlsruhe: G. Braun 1935. Brosch. 4.80 RM; geb. 5.40 RM.

Die jetzt in 2. Auflage vorliegende Tabellensammlung ist entstanden aus der Vorlesungstätigkeit des Verfassers in Zürich und anschliessend in Freiburg i. Br. Sie gibt in 207 Tabellen einen Querschnitt durch das gesamte Wissensgebiet der allgemeinen und anorganischen Chemie. In einem einleitenden Abschnitt wird zunächst die Entwicklung der Naturwissenschaft und Technik und die wirtschaftliche Bedeutung der Chemie betrachtet. Die Tabellen des anschliessenden 1. Teils führen in die allgemeine Chemie ein, in dem von der historischen Entwicklung der Chemie ausgehend zunächst die stöchiometrischen Gesetze behandelt werden und anschliessend das Molekular- und Atomgewicht, das periodische System, der Atombau und Kristallbau. Der 2. Teil gibt an Hand der Elemente Sauerstoff und Wasserstoff eine Einführung in die physikalisch-chemische Betrachtungsweise: Osmotischer Druck, Ionentheorie, elektrolytische Dissoziation, Hydrolyse, Indikatoren. Der 3. Teil enthält vergleichende Übersichtstabellen der Elemente und ihrer Verbindungen: VII bis I. Hauptgruppe, I. bis VIII. Untergruppe, VIII. Hauptgruppe (Edelgase), Radioaktivität, Atomzertrümmerung.

Jeder Chemiker kennt die Schwierigkeiten des Studenten, sich durch das ungeheure Tatsachenmaterial der Chemie hindurchzufinden. Wenn er sein Studium ernst nimmt, dann arbeitet er eines der reichlich vorhandenen Lehrbücher durch und — verliert bald den Überblick. Darauf fängt er von vorn an, macht sich Auszüge und stellt sich schliesslich tabellarische Übersichten zusammen, die jedoch meist in den Anfängen stecken bleiben, da neben der Laboratoriumstätigkeit Zeit und Arbeitskraft nicht hinreichend sind. Die Herausgabe der Tabellensammlung fand daher bereits bei der 1. Auflage ungeteilte Zustimmung und Anerkennung. In der Zwischenzeit hat der Referent mehrfach von älteren Studierenden gehört, dass ihnen die Staudingersche Tabellensammlung, auf die sie in Vorlesungen aufmerksam gemacht wurden, eines der wertvollsten Hilfsmittel für ihre Ausbildung war. Wegen des so erwiesenen grossen didaktischen Wertes der Tabellen ist es sehr zu begrüssen, dass jetzt die 2. Auflage in modernisierter und vervollständigter Form herausgegeben werden konnte. Die bewährte Anlage der 1. Auflage wurde dabei — abgesehen von einigen zweckentsprechenden Streichungen und Ergänzungen — beibehalten.

Es dürfte daher keinem Zweifel unterliegen, dass sich der Wunsch des Verfassers, dass die „Neuauflage eine günstige Aufnahme finden und dem Chemiker über seine Studienzeit hinaus wertvolle Dienste leisten möge", in vollem Umfang erfüllen wird. *Schleede.*

Klemm, W., Anorganische Chemie, in „Sammlung Göschen". Berlin-Leipzig Walter de Gruyter 1935. Nr. 37, 173 S. 18 Figuren im Text. Geb. 1.62 RM.

In dem vorliegenden Bd. 37 der Sammlung Göschen liegt eine Neuauflage der „Anorganischen Chemie" vor. Sie wurde von W. Klemm neu verfasst und wird dem von der Sammlung Göschen verfolgten Zweck, eine kurz gefasste, leicht verständliche Einführung in das jeweils behandelte Gebiet zu geben, in ganz hervorragendem Masse gerecht. Das Büchlein ist entsprechend dem neuesten Stand

der Erkenntnis klar und leicht verständlich geschrieben, wobei besonders hervorzuheben ist, dass dem Verfasser die Lösung der erfahrungsgemäss schwierigsten Aufgabe derartiger Abhandlungen, nämlich die Auswahl und Anordnung des Stoffes, in recht glücklicher Weise gelungen ist. Seinem Inhalt nach gibt das Büchlein einen Querschnitt durch die gesamte anorganische Chemie mit einem Wissensstoff, der etwa den Anforderungen eines Studiums mit Chemie im Nebenfach entspricht. Es ist daher für solche Studierenden als Repetitorium besonders zu empfehlen. Aber auch für Studierende mit Chemie im Hauptfach dürfte es als Einführung recht gute Dienste leisten. *Schleede.*

Röntgenoskopie und Elektronoskopie von dispersen Systemen, Fäden, Filmen und Grenzschichten. Sonderheft der Kolloid-Zeitschrift Bd. 69, Heft 3. Herausgegeben von Prof. Wo. Ostwald. Hauptvorträge, gehalten auf der X. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Hannover, September 1934. Dresden: Theodor Steinkopff 1935. Kart. 9.— RM.

Das vorliegende Heft umfasst die Vorträge, die auf der X. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Hannover gehalten wurden. Wo. Ostwald weist zunächst in einem einleitenden Vortrag auf die Bedeutung hin, die die Entwicklung der Röntgenoskopie und Elektronoskopie für die feinstrukturelle Aufklärung kolloider Substanzen und Systeme gebracht hat. Doch auch die Kolloidwissenschaft hat der Röntgenoskopie nicht geringere Anregungen gebracht in Form mancher neuer und unerwarteter Erscheinungen. E. Schiebold gibt einen überaus wertvollen Überblick (unter Heranziehung und Anführung von nicht weniger als 154 Literaturstellen) über die Grundlagen der Röntgenoskopie difformer und disperser Systeme. Es werden insbesondere die Röntgen- und Elektroneninterferenzen an kristallinen Systemen verschiedenen Dispersitäts- und Difformationsgrades, sowie dann die Interferenzen an nicht kristallinen Stoffen und von Übergangszuständen zwischen kristalliner und amorpher Materie besprochen und ihre Bedeutung für die Kolloidwissenschaft dargelegt. R. Brill behandelt die Frage der Teilchengrössenbestimmungen mit Röntgen- und Elektronenstrahlen, die besonders für Messungen an sehr kleinen Teilchen von grosser Bedeutung sind. Weitere ausgezeichnete zusammenfassende Übersichtsvorträge mit neueren Ergebnissen geben R. Fricke über Röntgenoskopie (und Elektronoskopie) anorganischer Gele und F. Halle über Röntgenoskopie organischer Gele. W. T. Astbury behandelt im speziellen die Röntgenoskopie von Proteinfasern, U. Hofmann die Röntgenoskopie lamellar-disperser Systeme, E. Saupe die röntgenspektrographischen Strukturuntersuchungen an biologischen Objekten und menschlichen Körpergeweben und F. Wever die Röntgenuntersuchung von Verformungstexturen metallischer Werkstoffe. Besondere Erfolge konnten auf dem Gebiete der Strukturuntersuchung von Grenzschichten erzielt werden, worüber E. Rupp und E. Brüche (Elektronenmikroskop) berichten. Von besonderer Bedeutung ist auch die Methode der Elektronenbeugung in ihrer Anwendung auf das Studium organischer Verbindungen geworden, die J. J. Trillat behandelt.

Das Buch kann Physikern und Chemikern ganz besonders empfohlen werden. Die Wiedergabe der Abbildungen und Diagramme ist ausgezeichnet.

H. Erbring.

Brennecke, E., Fajans, K., Furmann, N. H. und **Lang, R., Neuere massanalytische Methoden.** Mit einem Vorwort von Prof. Dr. W. Böttger. Stuttgart: Ferdinand Enke 1935. 15 Abb. und 15 Tabellen im Text. XXXIII. Band der Sammlung: Die chemische Analyse. Geh. 18.— RM, geb. 19.80 RM.

Mit dem vorliegenden Band beabsichtigt W. Böttger, der verdienstvolle Herausgeber der Sammlung, einmal, einige Gruppen moderner Titrierverfahren, die, obwohl bereits gründlich durchgebildet, bisher noch nicht allgemeinen Eingang in die analytische Praxis gefunden haben, weiteren Kreisen praktisch-tätiger oder noch in der Ausbildung begriffener Chemiker durch zusammenfassende Darstellungen aus der Feder von Autoren zugänglich zu machen, die an der Schaffung dieser Methoden wesentlichen Anteil genommen oder diese durch kritische Nacharbeit gefördert haben. Gleichzeitig will er dem Leser die von ihm und seinen Schülern durchgeführte Vervollkommnung der klassischen azidi-alkalimetrischen Indikatortitration durch Ermittlung des Titrierfehlers an die Hand geben.

Soweit nicht schon die Vorbereitung der Monographie durch den Herausgeber strenge Gründlichkeit sowohl hinsichtlich der theoretischen Grundlagen als auch der praktischen Arbeitsanweisungen und fortschrittsfreudiges, dabei kritisches Eingehen auf alle verwertbaren Neuerungen erwarten lässt, geben die Namen der Mitbearbeiter eine sichere Gewähr für den Wert ihrer Beiträge.

N. H. Furman (Princeton) behandelt die cerimetrischen Methoden, um deren Ausgestaltung er sich neben Willard und Young in erster Linie verdient gemacht hat. R. Lang (Brünn), dem wir die bekannte Jodo-Cyanmethode verdanken, fasst die jodato- und bromatometrischen Verfahren unter Einschluss der Bromometrie nach Manchot zusammen. Von besonderer Bedeutung ist der Abschnitt über die Fällungstitrationen mittels Adsorptionsindikatoren von ihrem Schöpfer K. Fajans dadurch, dass hier gegenüber den praktisch-analytischen Anwendungen ein breiterer Raum den theoretischen Voraussetzungen gegönnt und in diesem Zusammenhang vieles aus bisher noch nicht veröffentlichten Untersuchungen des Autors mitgeteilt wird. Gerade die Fajans-Titrationen sind ja Musterbeispiele moderner Titrierverfahren, die überhaupt erst nach theoretischer Klarstellung der zugrunde liegenden Vorgänge, dann aber um so fruchtbarer entwickelt werden konnten. Endlich hat Frl. Brennecke, eine Mitarbeiterin W. Böttgers, in aufschlussreichen Kapiteln die Redoxindikatoren, die Reduktometrie mit Chrom-2-salzlösungen und die Elimination des Titrierfehlers bei p_H-Titrationen dargelegt. Jedem Abschnitt ist eine sorgfältig bearbeitete und sehr übersichtlich angeordnete Literaturzusammenstellung beigefügt.

Dass die einzelnen Beiträge der beteiligten Autoren trotz der abgegrenzten Stoffgebiete nicht heterogen nebeneinanderstehen, sondern sich nach Grundeinstellung und Darstellungsweise harmonisch und sinnvoll zu einem Bande vereinigen, ist vor allem der glücklichen Planung und der erfahrenen leitenden Hand des Herausgebers zu verdanken. Das vorzügliche Buch verdient weite Verbreitung.

Heinrich Menzel.